KALORIMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN DER ADSORPTION AUS NICHTWÄSSRIGEN LÖSUNGEN AN GRAPHITIERTEM KOHLENSTOFF

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

MARIA LIPHARD
aus Essen

BOCHUM 1981

KALORIMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN DER ADSORPTION AUS NICHTWÄSSRIGEN LÖSUNGEN AN GRAPHITIERTEM KOHLENSTOFF

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

MARIA LIPHARD
aus Essen

BOCHUM 1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Referent: Prof. Dr. G.H. Findenegg

Korreferent: Prof. Dr. G.M. Schneider

Vorsitzender des Prüfungsausschusses:

Prof. Dr. W. Kutzelnigg

Tag der mündlichen Prüfung: 29. 10. 1981

INHALTSVERZEICHNIS Seite

Zusammenfassung

1.	Problemstellung und Grundlagen	1
1.1	Problemstellung	1
1.2	Grenzflächenüberschuß und Modell der adsorbierten Schicht	2
1.3	Thermodynamische Grundlagen der Adsorption aus Lösungen	8
1.4	Meßmethoden	14
1.4.1	Messung des Grenzflächenüberschusses	14
1.4.2	Kalorimetrische Messungen	16
1.4.3	Grundlagen der Wärmeflußkalorimetrie	20
1.5	Adsorption von langkettigen n-Alkanen und deren endständig substituierten Derivaten an Graphitoberflächen (Literaturübersicht)	25
2.	Experimentelles	39
2.1	Das LKB Mikrokalorimeter 2107	39
2.2	Versuchsdurchführung	42
2.3	Substanzen	44
2.4	Fehlerbetrachtung	45
3.	Ergebnisse	51

		Seite
4.	Auswertung und Diskussion	77
4.1	Modelle zur Beschreibung der Adsorption aus Lösungen	77
4.2	Flächenbedarf und Bruchteil der gelösten Stoffe an der Oberfläche	81
4.3	Diskussion	85
4.3.1	Bromoctadecan	85
4.3.2	1-Decanol	93
4.3.3	Decansäure	104
4.3.4	Höhere Carbonsäuren	111
4.3.5	Schlußfolgerungen	119
4.3.6	Gemische	122
4.3.6.1	Decanol + Decansäure	122
4.3.6.2	Docosan + Tetradecansäure	125
4.3.6.3	Docosan + 1-Decanol	128
4.3.6.4	Phenanthren + Docosan	133
4.3.6.5	Schlußfolgerungen	137
	Literaturverzeichnis	140

Zusammenfassung

Es wurden Messungen der Austauschenthalpie einiger langkettiger, endständig substituierter n-Alkane aus verdünnten Heptanlösungen an graphitiertem Ruß durchgeführt, deren Adsorptionsisothermen bekannt waren. Für die Experimente wurde ein Durchflußkalorimeter verwendet, das nach der Wärmeflußmethode arbeitet (LKB 2107).
Es wurden insbesonders zwei Substanzen ausgewählt, die in unpolaren Lösungsmitteln auf unterschiedliche Art und Weise über Wasserstoffbrücken assoziiert sind: Decanol und Decansäure. Die Messungen der Austauschenthalpie wurden für die entsprechenden Systeme im Temperaturbereich von 15-35°C durchgeführt ($x_{Decanol} < 3 \cdot 10^{-2}$; $x_{Decansäure} < 10^{-1}$). Daneben wurde die Kettenlängenabhängigkeit der Adsorption höherer Carbonsäuren bei 25°C kalorimetrisch untersucht ($x_{Decansäure} < 4 \cdot 10^{-2}$; $x_{Tetradecansäure} < 1.5 \cdot 10^{-2}$; $x_{Octadecansäure} < 4.5 \cdot 10^{-3}$), sowie die Adsorption des Bromoctadecan ($x_{Bromoctadecan} < 1.5 \cdot 10^{-2}$) bei 25°C. Weiterhin wurde die Konkurrenz bei der Adsorption von zwei in Heptan gelösten Substanzen durch Messung der Austauschenthalpie bei 25°C im entsprechenden Konzentrationsbereich studiert, und zwar die Konkurrenz bei verschiedenen Mischungsverhältnissen von langkettigen Substanzen: Decanol und Decansäure (1:1; 2:1), Decanol und Docosan (2:1; 6:1; 10:1; 12:1), Docosan und Tetradecansäure (1:1) sowie die Konkurrenz zwischen einem langkettigen und einem aromatischen Kohlenwasserstoff, Docosan und Phenanthren (Mischungsverhältnis: 1:2; 1:1; 2:1; 3:1).

Die S-Form der Austauschenthalpieisothermen bei Decanol und Bromoctadecan, sowie der hohe Wert der Austauschenthalpie bei hohen Bedeckungsgraden, der nicht durch die Wechselwirkung mit der chemisch inerten Graphitoberfläche erklärt werden kann, wurden auf eine starke energetische Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle untereinander zurückgeführt. Der im Anfangsbereich und bei höheren Temperaturen eher langmuirartige Verlauf der Austauschenthalpieisothermen der Decansäure wurde durch eine schwächere laterale Wechselwirkung der adsorbierten Säuredimeren erklärt. Das unterschiedliche Verhalten von Säure und Alkohol wurde darauf zurückgeführt, daß beim Decanol die Möglichkeit besteht, in der adsorbierten Schicht neue Wasserstoffbrücken auszubilden, während die Decansäure schon in sehr verdünnten Lösungen vollständig in Form von zyklischen Dimeren vorliegt. Die Austauschenthalpieisothermen der höheren Carbonsäuren steigen - wie diejenigen der Decansäure bei tiefen Temperaturen - nach anfänglich langmuirartigem Verlauf weiter an. Dabei ist der Anstieg mit zunehmender Kettenlänge stärker ausgeprägt und die Austauschenthalpie nimmt in diesem Bereich stark zu. Dies wurde wieder auf ein Ansteigen der Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle zurückgeführt. Der entsprechende Beitrag zur molaren Austauschenthalpie wurde abgeschätzt, er beträgt etwa die Hälfte der molaren Schmelzenthalpie.

Aus den Messungen der Austauschenthalpie bei Systemen mit 2 gelösten Substanzen konnte geschlossen werden, daß sich

solche Messungen zur Klärung der Frage nach Wechselwirkungen der adsorbierten Moleküle an der Graphitoberfläche eignen, jedoch häufig keine eindeutige Auskunft über die Zusammensetzung der adsorbierten Schicht liefern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544708_0052

1. Problemstellung und Grundlagen

1.1 Problemstellung

Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluß von Endgruppen von endständig substituierten, langkettigen n-Alkanen auf die Ausbildung dichtgepackter Monoschichten bei der Adsorption aus unpolaren Lösungsmitteln an der Graphitoberfläche zu untersuchen. Besonders die präferentielle Adsorption von n-Carbonsäuren und n-Alkanolen sollte untersucht werden. Da der Teil der Isothermen unterhalb einer kompletten Monoschicht genauere Auskunft über die laterale Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle an der Oberfläche gibt, sollte besonders dieser Bereich mittels einer geeigneten Methode untersucht werden. Es wurde die Strömungskalorimetrie gewählt, die gerade im Bereich der entsprechenden, stark verdünnten Lösungen zu genauen Ergebnissen führt. Durch Kombination dieser Ergebnisse mit Messungen der entsprechenden adsorbierten Mengen, die in der Arbeitsgruppe durchgeführt wurden[1,2], sollten so Aufschlüsse über die Wechselwirkung und die mögliche Konformation der Moleküle in der adsorbierten Schicht erhalten werden. Weiterhin sollte untersucht werden, wie weit sich strömungskalorimetrische Messungen zur Untersuchung der Konkurrenz zweier gelöster Komponenten bei der Adsorption aus Lösungen eignen. Dabei sollte die Wechselwirkung von verschiedenen Kettenmolekülen untereinander und mit anderen, flach an der Oberfläche adsorbierten Moleküle studiert werden.

1.2 Grenzflächenüberschuß und Modell der adsorbierten Schicht

Die Adsorption aus Lösungen läßt sich am besten mit Hilfe des sogenannten Grenzflächenüberschusses[3-5] beschreiben. Der auf die eingesetzte Stoffmenge bezogene Grenzflächenüberschuß $n_i^{\sigma(n)}$ ist definiert als die Überschußmenge der Komponenten i im System gegenüber einem hypothetischen Referenzsystem, das die gleiche Gesamtmenge n^o an Lösung enthält, in dem aber keine Adsorption stattfindet. In diesem Referenzsystem soll also die Konzentration in der Nähe der Festkörperoberfläche gleich der Konzentration in der Bulk-Lösung sein. Die experimentell gemessene Größe ist die Änderung der Konzentration der Lösung, die durch die Adsorption hervorgerufen wird. Ändert sich in einer Lösung mit 2 Komponenten bei der Gleichgewichtseinstellung zwischen einer Festkörperprobe der Masse m_s und Lösung der Molenbruch der bevorzugt adsorbierten Komponente 2 von x_2^o nach x_2^1, so ist der Grenzflächenüberschuß $n_2^{\sigma(n)}$ gegeben durch:

$$n_2^{\sigma(n)}/m_s = (n^o x_2^o - n^o x_2^1)/m_s = n^o \Delta x_2^1/m_s . \qquad (1)$$

Bezogen auf die Flächeneinheit des eingesetzten Adsorbens ergibt sich der spezifische Grenzflächenüberschuß $\Gamma_2^{\sigma(n)}$

$$\Gamma_2^{\sigma(n)} = n^o \Delta x_2^1/A_s = n^o \Delta x_2^1/m_s a_s . \qquad (2)$$

Dabei ist A_s die Oberfläche bzw. a_s die spezifische

Oberfläche des Adsorptionsmittels.
Da in dieser Arbeit nur der auf die eingesetzte Stoffmenge bezogene Grenzflächenüberschuß $n_i^{\sigma(n)}$ verwendet wird, wird zur Vereinfachung im folgenden der Index $^{(n)}$ weggelassen.

Den Zusammenhang zwischen dem Grenzflächenüberschuß n_i^{σ} und der Absolutmenge des Stoffes i in einer definierten Grenzschicht an der Festkörperoberfläche, n_i^a, kann man sich mit Hilfe der folgenden Überlegung klarmachen. Die Gesamtmenge der Lösung setzt sich aus den Stoffmengen der beiden Komponenten zusammen:

$$n^o = n_1 + n_2 . \qquad (3)$$

Ist x_i^o der Molenbruch der Komponente i vor der Adsorption, so kann man schreiben:

$$n_i = x_i^o \cdot n^o \qquad (i=1,2). \qquad (4)$$

Für den Grenzflächenüberschuß ergibt sich damit:

$$n_2^{\sigma} = \left(\frac{n_2}{n^o} - x_2^1 \right) n^o = n_2 - x_2^1 n^o .$$

Mit Einsetzen von Gleichung 3 und der Beziehung $x_2^1 = 1 - x_1^1$ erhält man:

$$n_2^{\sigma} = n_2 - n^o + x_1^1 n^o = x_1^1 n^o - n_1 . \qquad (5)$$

Teilt man nun die gesamte Lösung in eine adsorbierte Schicht (Index a) und in die Bulk Lösung (Index 1) ein, so gilt für die Gesamtmenge der beiden Komponenten:

$$n^{o} = n_1 + n_2 = n_1^a + n_1^l + n_2^a + n_2^l \,. \qquad (6)$$

Auf Grund dieser Massenbilanz kann man schreiben:

$$n_2^\sigma = x_1^l n_1^l + x_1^l n_1^a + x_1^l n_2^l + x_1^l n_2^a - n_1^l - n_1^a \,,$$

und da das Verhältnis der Molzahlen gleich dem Verhältnis der Molenbrüche ist, also

$$n_1^l / n_2^l = x_1^l / x_2^l$$

bzw.

$$x_2^l n_1^l = x_1^l n_2^l$$

erhält man mit $x_1^l = 1 - x_2^l$:

$$\begin{aligned} n_2^\sigma &= x_1^l n_1^l - (1-x_1^l) n_1^a + x_2^l n_1^l + x_1^l n_2^a - n_1^l \\ &= n_1^l (x_1^l + x_2^l) - x_2^l n_1^a + x_1^l n_2^a - n_1^l \\ &= x_1^l n_2^a - x_2^l n_1^a \,. \end{aligned} \qquad (7)$$

Für den speziellen Fall sehr verdünnter Lösungen und gleichzeitig starker präferentieller Adsorption von Komponente 2, z.B. bei der Ausbildung einer Monoschicht bei kleinen Konzentrationen, ist der Grenzflächenüberschuß näherungsweise gleich der Menge der Komponente 2 in der adsorbierten Schicht:

$$n_2^\sigma \approx n_2^a \qquad\qquad x_1^l \to 1 \,;\; n_2^a \gg n_1^a \,.$$

In allen anderen Fällen hängt die Beziehung zwischen n_2^a und n_2^σ von dem Modell ab, das man für die adsorbierte Schicht annimmt. Im folgenden soll eine Modellvorstellung verwendet werden, die bei den in dieser Arbeit untersuchten Lösungen von Kettenmolekülen anwendbar ist. Aus verdünnten Lösungen werden diese Kettenmoleküle an homogenen, chemisch inerten Oberfläche mit ihrer Längsachse parallel zur Oberfläche adsorbiert und zeigen eine ausgeprägte Tendenz zur Ausbildung dichtgepackter Monoschichten. In diesem Falle ist es möglich, die adsorbierte Schicht mit dieser ersten Molekülschicht an der Grenzfläche zu identifizieren. Es ist sinnvoll, an Stelle des Molenbruchs x_i die Variable ϕ_i einzuführen, wie sie auch in der Theorie der Polymer-Lösungen verwendet wird. Sie stellt für die Bulk-Lösung den Volumenbruch der Komponente i dar und für die adsorbierte Monoschicht den Bruchteil der Oberfläche, der mit Komponente i bedeckt ist. Ist Komponente 2 die langkettige Komponente in der Phase P, so gilt:

$$\phi_1^P = \frac{x_1^P}{x_1^P + r x_2^P} \qquad (8)$$

$$\phi_2^P = \frac{r x_2^P}{r x_2^P + x_1^P} \; . \qquad (9)$$

r gibt an, wieviele Gitterplätze ein Molekül der Komponente 2 im Verhältnis zur Komponente 1 besetzt. Für Kettenmoleküle entspricht r dem Verhältnis der Anzahl der Kettenbausteine, oder speziell auf die adsorbierte Monoschicht bezogen, ent-

spricht r dem Verhältnis des Platzbedarfs a der beiden Moleküle an der Oberfläche:

$$r = \frac{a_2}{a_1} . \qquad (10)$$

Mit Einsetzen der Bilanzgleichung

$$n^a = n_1^a + n_2^a = x_1^a n^a + x_2^a n^a \qquad (11)$$

und mit Einsetzen von $x_1^1 = 1 - x_2^1$ in Gleichung 7 erhält man für den Grenzflächenüberschuß:

$$n_2^\sigma = n^a (x_2^a - x_2^1) \qquad (12)$$

und durch Einsetzen der nach x_2^p aufgelösten Gleichung 9, also:

$$x_2^p = \frac{1}{r/\Phi_2^p - r + 1} \qquad (13)$$

ergibt sich im Rahmen des oben angegebenen Modells:

$$n_2^\sigma = n^a \frac{r(\Phi_2^a - \Phi_2^1)}{r^2 + r(1-r)\Phi_2^1 + r(1-r)\Phi_2^a + (1-r)^2 \Phi_2^a \Phi_2^1} \qquad (14)$$

$$= \frac{n^a}{r + \Phi_2^a (1-r)} \cdot \frac{r(\Phi_2^a - \Phi_2^1)}{r + \Phi_2^1 (1-r)} .$$

Der erste Faktor kann durch Einsetzen von Gleichung 9 noch weiter vereinfacht werden:

$$\frac{n^a}{r + \Phi_2^a (1-r)} = \frac{n^a (r x_2^a + 1 - x_2^a)}{r}$$

$$= n_2^a + \frac{1}{r} n_1^a ,$$

wobei im 2.Schritt die Beziehung $x_1^a = 1-x_2^a$ und Gleichung 11 verwendet wurden. Bezeichnet man die Menge der Komponete 2 in der adsorbierten Schicht bei Monoschichtbedeckung mit $n_{2,o}^a$, so kann man schreiben:

$$n_{2,o}^a = n_2^a + \frac{1}{r} n_1^a \quad , \tag{15}$$

da sich die Komponenten 1 und 2 in ihrem Flächenbedarf nur um den Faktor $\frac{1}{r}$ unterscheiden.

Für den Bruchteil der Komponenten 2 in der adsorbierten Schicht, ϕ_2^a, ergibt sich mit Gleichung 15:

$$\phi_2^a = \frac{n_2^\sigma}{n_{2,o}^a} \cdot \frac{1}{r(r+\phi_2^1 - r\,\phi_2^1)} + \phi_2^1$$

und mit Einsetzen von Gleichung 9 erhält man:

$$\phi_2^a = \frac{n_2^\sigma}{n_{2,o}^a} \cdot \frac{1}{rx_2^1 + x_1^1} + \phi_2^1 \quad . \tag{16}$$

Werte für $n_{2,o}^a$ erhält man entweder aus geometrischen Modellen [6,7], oder aus experimentellen Daten mit Hilfe der Schay-Everett Gleichung [8]:

$$\frac{x_1^1 \cdot x_2^1}{n_2^\sigma} = \frac{1}{n_{2,o}^a} \cdot \left(\frac{r}{S-1} + \frac{S-r}{S-1} x_2^1 \right) \tag{17}$$

mit $$S = \frac{x_1^1 \cdot x_2^a}{x_1^a \cdot x_2^1} \quad .$$

Obwohl diese Gleichung mit konstantem Trennfaktor S streng-genommen nur für die Adsorption aus idealen Lösungen gilt,

zeigen viele Systeme innerhalb der Meßgenauigkeit eine lineare Abhängigkeit der Größe $x_1^1 \cdot x_2^1 / n_2^\sigma$ vom Molenbruch x_2^1, so daß $n_{2,o}^a$ aus einer solchen Auftragung ermittelt werden kann.

1.3 Thermodynamische Grundlagen der Adsorption aus Lösungen

In diesem Kapitel wird die Beziehung zwischen kalorimetrisch meßbaren Enthalpiegrößen im Rahmen eines einfachen 2-Phasen-Modells behandelt. Dabei wird vorausgesetzt, daß sich die adsorbierte Schicht wie eine autonome Phase verhält. Eine solche Behandlung scheint gerechtfertigt, wenn eine definierbare Phasengrenze vorliegt, wie man sie sich z.B. bei der Adsorption einer dichtgepackten Monoschicht aus verdünnten Lösungen vorstellen kann.

Die Benetzungsenthalie $\Delta_w H$ ist definiert als die Enthalpieänderung pro Flächeneinheit des Festkörpers, die bei vollständiger Benetzung des Festkörpers mit einer Flüssigkeit auftritt. Handelt es sich nicht um eine reine Flüssigkeit, sondern um eine flüssige Mischung oder Lösung, so reichert sich beim Benetzungsvorgang im allgemeinen eine Komponente an der Grenzfläche an. Diese Anreicherung ist durch die Überschußisotherme des Systems festgelegt.

Mit Strömungskalorimetern kann man die sogenannte Austauschenthalpie $\Delta_{12} H$ messen, die beim Austausch von Komponente 1 in der adsorbierten Phase gegen die entsprechende Menge der Komponente 2 aus der flüssigen Phase frei wird. Diese Aus-

tauschreaktion läßt sich formal schreiben als:

$$r(1)^a + (2)^l \rightleftharpoons r(1)^l + (2)^a .$$

Die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ für ein Mol Umsatz der Komponente 2 beträgt:

$$\Delta_R H = \sum_i \nu_i H_i^P \qquad (18)$$

$$= H_2^a - H_2^l - r(H_1^a - H_1^l)$$

$$= \Delta_{12} H_2 \quad .$$

Dabei ist H_i^P die differentielle molare Enthalpie der Komponente i in der Phase P, die von Druck, Temperatur und Zusammensetzung der Phase P abhängig ist. $\Delta_{12}H_2$ stellt die differentielle molare Austauschenthalpie dar, die außer von Druck und Temperatur von der Zusammensetzung beider Phasen abhängt. Ist H^o die Enthalpie des Gesamtsystems, in dem sich 1g des Adsorptionsmittels befinden, vor dem Austausch, und H die Enthalpie des Systems, nachdem ein Austauschvorgang stattgefunden hat, bei dem sich die Menge der Komponente 2 in der adsorbierten Phase von $n_2^{a,o}$ nach n_2^a ändert, so gilt für eine differentielle Zustandsänderung:

$$\left(\frac{\partial(H-H^o)}{\partial(n_2^a - n_2^{a,o})}\right)_{T,P,A_s} = \left(\frac{\partial(\Delta_{12}H)}{\partial n_2^a}\right)_{T,P,A_s} = \Delta_{12}H_2 \; . \qquad (19)$$

Mißt man also die Austauschenthalpie pro g des Adsorbens $\Delta_{12}H$ so, daß man bei jedem Schritt die Konzentration x_2^l nur wenig ändert, so erhält man $\Delta_{12}H_2$ aus der Steigung der

Funktion $\Delta_{12}H = f(n_2^a)$, wobei sich $\Delta_{12}H$ und n_2^a jeweils auf die gleiche Konzentration x_2^l der flüssigen Phase beziehen.

Im folgenden soll der Zusammenhang zwischen Benetzungsenthalpie und Austauschenthalpie im Rahmen des Modells der adsorbierten Monoschichtphase aufgezeigt werden. Definiert man- analog zur Adsorption aus der Gasphase- $\Delta_a H_{mi}$ als die Adsorptionsenthalpie pro mol der Komponente i aus der flüssigen Phase,

$$\Delta_a H_{mi} = H_{mi}^a - H_{mi}^l \qquad (20)$$

so gilt für die Benetzung mit reinem Stoff i:

$$\Delta_w H \cdot A_s = n_i^a \, \Delta_a H_{mi} \, . \qquad (21)$$

Dabei ist $H_{m,i}^p$ die molare Enthalpie des reinen Stoffes i in der Phase P. Die Benetzungsenthalpie für eine binäre, flüssige Mischung hängt mit den molaren Adsorptionsenthalpien beider Komponenten zusammen. Bezeichnet man wieder die Enthalpie des Systems, das 1g Adsorbens enthält, vor dem Benetzungsvorgang mit H^o, so gilt:

$$H^o = H^{l,o} = n_1^{l,o} \, H_{m1}^l + n_2^{l,o} \, H_{m2}^l + (n_1^{l,o}+n_2^{l,o}) H_m^{E,l}(x_2^{l,o}) \, ,$$

da noch keine adsorbierte Phase vorliegt. Infolge der mit dem Benetzungsvorgang verbundenen Anreicherung der Komponente 2 in der adsorbierten Phase muß sich auch die Zusammensetzung der flüssigen Phase ändern. Daher ergibt sich für die Enthalpie des Systems nach der Adsorption:

$$H = H^l + H^a$$

$$= n_1^l H_{m1}^l + n_2^l H_{m2}^l + (n_1^l+n_2^l) H_m^{E,l}(x_2^l)$$

$$+ n_1^a H_{m1}^a + n_2^a H_{m2}^a + (n_1^a+n_2^a) H_m^{E,a}(x_2^a).$$

Da sich die Gesamtmenge des Systems nicht ändert, gilt die folgende Mengenbilanz:

$$n_i^{l,o} - n_i^l = n_i^a . \qquad (22)$$

Für die Benetzungsenthalpie bei der Gleichgewichtskonzentration x_2^l ergibt sich damit:

$$\Delta_w H(x_2^l)/a_s = H - H^o$$

$$= n_1^a(H_{m1}^a - H_{m1}^l) + n_2^a(H_{m2}^a - H_{m2}^l)$$

$$+ (n_1^a+n_2^a) H_m^{E,a}(x_2^a)$$

$$+ (n_1^l+n_2^l) H_m^{E,l}(x_2^l) - (n_1^{l,o}+n_2^{l,o}) H_m^{E,l}(x_2^{l,o}). \qquad (23)$$

Ist die Menge an Lösung so groß, daß sich ihre Zusammensetzung bei der Benetzung praktisch nicht ändert, $(x_2^l - x_2^{l,o} \to 0)$, so gilt:

$$\Delta_w H(x_2^l)/a_s = n_1^a(H_{m1}^a - H_{m1}^l) + n_2^a(H_{m2}^a - H_{m2}^l)$$

$$+ (n_1^a+n_2^a) \left[H_m^{E,a}(x_2^a) - H_m^{E,l}(x_2^l) \right]. \qquad (24)$$

Handelt es sich um eine athermische Lösung $(H_m^{E,l}=0)$, so erhält man mit Gl.(20) anstelle von Gl.(23):

$$\Delta_w H(x_2^l)/a_s = n_1^a \Delta_a H_{m1} + n_2^a \Delta_a H_{m2} + (n_1^a+n_2^a) H_m^{E,a}(x_2^a) . \qquad (25)$$

In diesem Fall läßt sich der Zusammenhang zwischen dem Benetzungsprozeß und der Austauschreaktion anhand des folgenden Schemas erkennen:

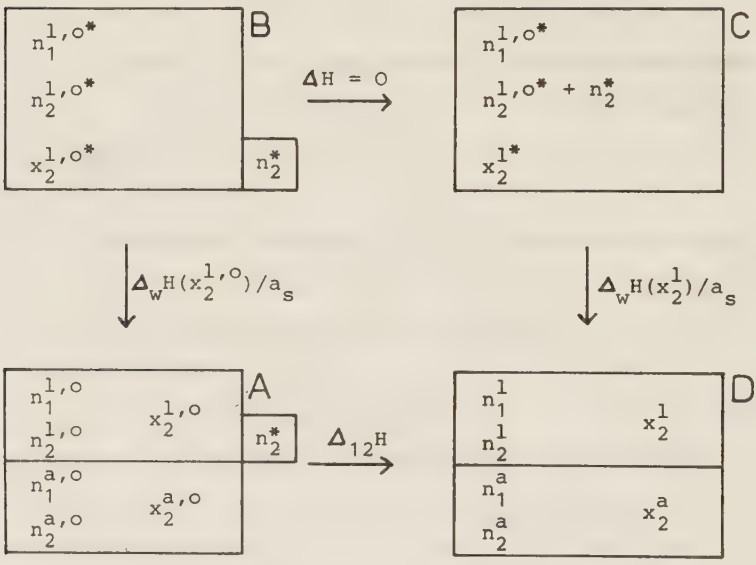

Abb.1 Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Austauschreaktion und Benetzungsprozeß bei athermischer flüssiger Phase.

Beim Prozeß A→D werden in der adsorbierten Phase n_1 mol der Komponente 1 gegen n_2 mol der Komponente 2 ausgetauscht. Die zugehörige Austauschenthalpie $\Delta_{12}H$ läßt sich nach Abb.1 als Differenz von zwei Benetzungswärmen darstellen, da bei einer athermischen Mischung beim Auflösen von n_2 mol der Komponente 2 keine Mischungsenthalpie frei wird:

$$\Delta_{12}H(x_2^1) = \Delta_w H(x_2^1)/a_s - \Delta_w H(x_2^{1,o})/a_s \,.$$

Mit Gleichung 24 ergibt sich:

$$\begin{aligned}\Delta_{12}H(x_2^1) = {} & \Delta n_1^a \, \Delta_a H_{m1} + \Delta n_2^a \, \Delta_a H_{m2} \\ & + (n_1^a + n_2^a) H_m^{E,a}(x_2^a) \\ & - (n_1^{a,o} + n_2^{a,o}) H_m^{E,a}(x_2^{a,o})\end{aligned} \qquad (26)$$

mit $$\Delta n_i^a = n_i^a - n_i^{a,o} \,.$$

Wie die Benetzungsenthalpie $\Delta_w H$ ist die Austauschenthalpie $\Delta_{12}H$ im Fall der athermischen Mischung nicht von der Menge der flüssigen Phase abhängig, sondern nur von ihrer Konzentration. Sie kann also im Durchflußkalorimeter durch Änderung der Konzentration der durchströmenden Lösung gemessen werden. Die Austauschenthalpie für eine große Konzentrationsänderung in der flüssigen (bzw. adsorbierten) Phase setzt sich additiv aus den Austauschenthalpien für beliebig große, aufeinanderfolgende Konzentrationsänderungen zusammen. Für nicht athermische Lösungen läßt sich die gemessene Austauschenthalpie nicht mehr eindeutig mit Benetzungsenthalpien vergleichen, da der dann zu berücksichtigende Schritt B→C (Abb. 1) außerhalb des Kalorimeters stattfindet. Die Berücksichtigung dieser Mischungsenthalpien wäre auch nur bei der Zuordnung zu einer bestimmten Menge der Lösung sinnvoll, dies ist aber bei einem Durchflußexperiment nicht realisierbar.

Auch ist die Zuordnung von Verdünnungs- und Mischungsenthalpien, die bei der Verarmung der Lösung bei der Adsorption auftreten können, nicht eindeutig möglich. Die Schwäche der Methode der Messungen mit Hilfe eines Durchfluß-kalorimeters liegt also darin, daß Änderungen des Zustandes der flüssigen Phase nicht genau berücksichtigt werden können, so daß die gemessene Austauschenthalpie keine eindeutig definierbare Größe mehr darstellt.

1.4 Meßmethoden

Die wichtigsten Meßmethoden zur Untersuchung der Adsorption aus Lösungen sind ihrem Charakter nach thermodynamische Methoden: Es sind Messungen der Isothermen des Grenzflächenüberschusses und der Benetzungs- oder Austauschenthalpien. Spektroskopische Methoden wie UV, IR oder NMR wurden bisher für den speziellen Fall der Adsorption von langkettigen n-Alkanen nicht verwendet. Allgemein ist die Anwendung dieser Methoden schwierig, da einer kleinen Anzahl von adsorbierten Molekülen, deren Eigenschaften untersucht werden sollen, eine sehr große Anzahl von Molekülen in der Bulk-Phase gegenübersteht.

1.4.1 Messung des Grenzflächenüberschusses

Die älteste und wichtigste Methode zur Messung des Grenzflächenüberschusses besteht im Zusammengeben von jeweils genau eingewogenen Mengen von Adsorbens und Lösung be-

kannter Konzentration, Einstellung des Gleichgewichts und Messung der Änderung der Konzentration der Lösung („depletion method"). Zur Bestimmung der Konzentrationsänderung der Lösung während des Adsorptionsprozesses gibt es verschiedene Methoden, die von der Art der untersuchten Stoffe abhängen. Einige davon wurden von Kipling[9] zusammengefaßt. Wichtig im Zusammenhang mit dieser Arbeit sind folgende Methoden: Die Analyse von n-Carbonsäuren wurde von Kipling[10] durch Titration in warmer alkoholischer oder phenolischer Lösung durchgeführt. Bei den n-Alkanen und n-Alkanolen wurde die Konzentrationsänderung meist über die Änderung des Brechungsindex ermittelt[11]. Präzise Dichtemessungen führten selbst im stark verdünnten Bereich der Lösungen bei allen drei Substanzklassen zu guten Ergebnissen[12,13,1,2].

Im Prinzip ist diese Art der Messung der Grenzflächenüberschüsse einfach, jedoch langwierig und häufig mit großen experimentellen Fehlern verbunden. Zunächst wurde bei der Weiterentwicklung besonderer Wert auf das bessere Ausheizen des Adsorbens, Schutz vor Luft und Feuchtigkeit und auf eine bessere Abtrennung der Lösung bei der Adsorptionstemperatur gelegt[14,15]. Ein weiterer Fortschritt war die Entwicklung eines geschlossenen Systems zur Messung der Adsorption aus Lösungen[16]. Es besteht aus zwei geschlossenen Kreisläufen, in denen die Lösung umgepumpt werden kann. In einem der Kreisläufe befindet sich das Adsorbens. Da ein Teil jedes Kreislaufs je einen Schenkel eines Differentialrefraktometers bildet, kann der Konzentrationsunterschied vor und nach der

Adsorption leicht gemessen werden. Neben der Möglichkeit des Ausschlusses von Luft und Feuchtigkeit liegt der wesentliche Vorteil der Apparatur darin, daß mit einer einzigen Füllung der ganze Temperaturbereich der Adsorption vom Schmelzpunkt bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels gemessen werden kann. Das Verfahren ist damit wesentlich schneller und bequemer als die üblichen Einzelmessungen.

Man kann den Grenzflächenüberschuß auch mit Hilfe einer chromatographischen Methode bestimmen, und zwar mittels der Frontalanalyse[11] . Sie eignet sich hauptsächlich für sehr verdünnte Lösungen. Zunächst wird eine kurze Säule, die das Adsorbens enthält, mit reinem Lösungsmittel und danach mit der Lösung beschickt. Dabei wird die Konzentration des Eluats- meist refraktometrisch-kontinuierlich gemessen. Erfolgt ein starker Anstieg der Konzentration, so hat sich das Adsorbens mit dem gelösten Stoff gesättigt. Aus dem bis zur Gleichgewichtseinstellung durchgeflossenen Volumen kann dann der Grenzflächenüberschuß ermittelt werden[17].

1.4.2 Kalorimetrische Messungen

Die ersten Messungen der Benetzungsenthalpie von Festkörpern mit Flüssigkeiten wurden in einfachen adiabatischen Kalorimetern durchgeführt. Sie bestanden z.B. wie von Bartell und Fu (1929)[18] beschrieben aus einem einfachen Dewar-Gefäß mit gasdichtem Deckel, in das die Flüssigkeit eingefüllt wurde. Die Festkörperprobe wurde in eine dünnwandige Glasampulle eingeschmolzen, die nach der Temperierung im Kalorimeter

zerschlagen wurde. Die Temperaturänderung wurde mit einem Beckmann-Thermometer verfolgt. Eine wesentliche Verbesserung brachte die Temperaturmessung mit Thermistoren, wie sie z.B. bei einem von Zettlemoyer und Mitarbeitern (1953)[19] entwickelten Kalorimeter verwendet wurden. Bei diesen Messungen war neben der genauen Thermostatisierung des Gesamtsystems eine gute Wärmeisolierung notwendig, die durch Evakuierung der Kalorimeterummantelung erreicht wurde. Eine weitere Verbesserung der Genauigkeit bei der Messung der Benetzungsenthalpien brachte die Verwendung eines Kalorimeters mit Zwillingsanordnung, wie es von Bartell und Sugitt (1954)[20] beschrieben wurde. Bei dieser Anordnung wird die Temperaturänderung der Kalorimetereinheit, in der die Benetzung stattfindet, im Vergleich zu einer identischen Kalorimetereinheit gemessen, in der keine Reaktion stattfindet. Da sich beide Einheiten im gleichen Thermostaten befinden, ist man von Temperaturschwankungen der Umgebung unabhängig. Weitere Verbesserungen konnten dadurch erreicht werden, daß die Wärmeeffekte, die einerseits durch das Zerbrechen der Glasampulle mit der Probe und andererseits durch das Verdampfen der Flüssigkeit in diesen vorher evakuierten Probenraum entstehen[21], reproduzierbar gemacht wurden, wie z.B. bei dem von Findenegg und Everett[22] 1969 entwickelten Kalorimeter. Dieses Kalorimeter wurde speziell für die Messungen der Adsorption von n-Alkanen an Graphit benutzt. Weitere Arbeiten über Benetzungsenthalpien von Graphit wurden von Tideswell (1971)[23,24] und Clint(1973)[25] an einem Präzisionskalorimeter ähnlicher Bauart der Firma LKB (Schweden) (LKB 8700) durchgeführt.

Zunehmend wurde auch ein anderer Typ des Kalorimeters zur Messung von Benetzungsenthalpien verwendet, das sogenannte Calvet-Kalorimeter. Es handelt sich dabei um ein hochempfindliches Wärmefluß-Kalorimeter[26]: Das Reaktionsgefäß befindet sich in einer dichtsitzenden Metallhülle, an deren äußerer Oberfläche sich eine Thermosäule (in Serie geschaltete Thermoelemente) befindet. Wärmefluß geschieht praktisch nur über die Thermosäule, die gemessene Thermospannung ist dem Wärmefluß proportional. Es wird mit extrem kleinen Temperaturdifferenzen gearbeitet ($\sim 10^{-4}$K), so daß diese Methode als quasi-isotherm angesehen werden kann. Um den Einfluß von Temperaturschwankungen des Thermostaten zu unterdrücken, wird hier wieder eine Zwillingsanordnung von zwei gleichen Kalorimetern (bzw. Reaktionszellen) mit gegeneinander geschalteten Thermosäulen verwandt. Kalorimeter diesen Typs werden hauptsächlich von der Firma Setaram (Frankreich) vertrieben. Messungen der Benetzungsenthalpien von Graphit mit n-Alkanen, n-Alkanolen und n-Carbonsäuren mit Kalorimetern dieser Art wurden u.a. von Robert (1967)[27], Thorne (1974)[28], Everett und Wightman (1976)[29] durchgeführt.

Während die statische Messung bei reinen Flüssigkeiten die geeignete Methode ist, wird für die Adsorption aus Lösungen meist die Durchflußkalorimetrie gewählt. Dabei wird dann die Enthalpie gemessen, die durch den Austausch von gelöstem Stoff gegen Lösungsmittel an der Oberfläche auftritt. Dazu werden durch die Reaktionszelle, die mit der in Lösungsmittel suspendierte Festkörperprobe gefüllt ist, meist aufeinander

folgende Lösungen steigender Konzentration durchgeleitet (kumulative Meßmethode), und die entsprechenden Enthalpieänderungen gemessen. Zwar können auch Benetzungsenthalpien von Lösungen gemessen werden[23,30], jedoch ist für jede Konzentration ein neues Ausheizen und Evakuieren der Probe nötig. Außerdem ist die Gleichsgewichtskonzentration nicht genau bekannt, da sich durch die Adsorption die Konzentration der Lösung normalerweise ändert. Diese Nachteile entfallen bei der Durchfluß-Kalorimetrie.
Diese Meßmethode wurde z.B. von Groszek (1962)[6,31] und Tideswell (1971)[32] zur Bestimmung von Austauschenthalpien von n-Alkanen aus Lösung an Graphit verwendet, wobei die Temperaturänderung mit Hilfe von Thermistoren gemessen wurde. Ein Durchflußkalorimeter der Firma LKB, daß nach dem Prinzip des Wärmeflusses entsprechend dem Calvet-Kalorimeter arbeitet (LKB 2107)[33], wurde von Kern (1978)[34] zur Messung der Adsorption aus Lösungen an Graphit benutzt und wird auch in dieser Arbeit verwendet. Auf die Grundlagen der Wärmefluß-kalorimetrie soll in Kapitel 1.4.3 näher eingegangen werden.

Man kann Austauschenthalpien auch mit Hilfe einer statischen Methode messen. Dazu wird in der Meßzelle des Kalorimeters das bereits in Lösungsmittel dispergierte Adsorbens vorgelegt und nach Temperierung und Brechen einer Ampulle mit der darin befindlichen Menge konzentrierter Lösung vereinigt. Die gemessene Enthalpie setzt sich dann aus der Austauschenthalpie und der Verdünnungsenthalpie der konzentrierten Lösung zusammen, die gesondert bestimmt werden muß[35,36].

1.4.3 Grundlagen der Wärmeflußkalorimetrie

Allgemein gilt für die Enthalpieänderung in einem stofflich geschlossenen System bei konstantem Druck folgende Grundgleichung (1. Hauptsatz)

$$dH = dQ + dW_{el} + dW_{me} \qquad p=const. \qquad (27)$$

Die Enthalpieänderung setzt sich also aus der mit der Umgebung ausgetauschten Wärme Q, so wie der dem System zugeführten elektrischen Arbeit W_{el} und mechanischen Arbeit W_{me} (z.B. Reibungsarbeit) zusammen. Da die Enthalpie eine Zustandsfunktion ist, läßt sich dH als totales Differential schreiben:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} dn_i, \qquad (28)$$

wobei $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,n_i} = C_P$ als Wärmekapazität bei konstantem Druck

und $\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} = H_i$ als partielle molare Enthalpie des Stoffes i definiert ist.

Betrachtet man nun eine Reaktion, bei der ν_A mol eines Stoffes A mit ν_B mol eines Stoffes B zu ν_C mol Stoff C und ν_D mol Stoff D umgesetzt werden,

$$\nu_A(A) + \nu_B(B) \rightleftharpoons \nu_c(C) + \nu_D(D) \ ,$$

so kann man für den Umsatz bei der Reaktion mit der Reaktionslaufzahl ξ schreiben:

$$-\frac{dn_A}{\nu_A} = -\frac{dn_B}{\nu_B} = +\frac{dn_C}{\nu_C} = +\frac{dn_D}{\nu_D} = d\xi \ .$$

Bei konstantem Druck und konstanter Temperatur gilt dann für die Enthalpieänderung:

$$dH = \sum H_i dn_i = \sum \nu_i H_i d\xi = \Delta_R H d\xi \quad (T,P=\text{const}). \quad (29)$$

mit $\Delta_R H$ als Reaktionsenthalpie pro Formelumsatz.
Aus den Gleichungen 27, 28 und 29 ergibt sich die Grundgleichung der Kalorimetrie:

$$dQ + dW_{el} + dW_{me} = C_p\, dT + \Delta_R H d\xi \quad (p=\text{const}). \quad (30)$$

Während beim adiabatischen Kalorimeter im Idealfall nicht wärmeleitende Wände vorliegen und eine Enthalpieänderung zu einer Temperaturänderung im System führen kann, sind bei der Wärmeflußkalorimetrie gerade gut wärmeleitende Wände wichtig. In diesem Fall erfolgt sofort Wärmeableitung und damit Temperaturausgleich mit der Umgebung. Ist die jeweilige Temperatur der Zelle T_1 und die Umgebungstemperatur T_o, so kann man nach dem Newton´schen Abkühlungsgesetz für kleine Temperaturunterschiede schreiben:

$$dQ = K_1 (T_o - T_1) dT, \quad (31)$$

wobei K_1 die Wärmeleitkonstante ist. K_1 sollte bei der Wärmeflußkalorimetrie groß sein, was experimentell durch kurze Wärmeleitwege und große Kontaktflächen mit der Umgebung realisiert wird. Damit ist auch gewährleistet, daß die Temperaturdifferenz $T_o - T_1$ sehr klein ist. Ein typischer Wert ist 10^{-4}K, maximal 10^{-2}K. Es wird also quasi-isotherm gearbeitet,

$$T_1 \approx T_o = \text{const} \; ; \quad dT \approx 0,$$

so daß man aus der Grundgleichung folgende spezielle Gleichung für die Wärmeflußkalorimetrie erhält:

$$dQ = \Delta_R H d\xi = K_1 (T_o - T_1) dt \qquad W_{el} = 0 \quad W_{me} = 0$$

$$\frac{dQ}{dt} = \Delta_R H \frac{d\xi}{dt} = K_1 (T_o - T_1).$$

Dabei wurde angenommen, daß dem System keine elektrische Arbeit zugeführt wird, und daß die mechanische Arbeit, wie z.B. Reibungsarbeit der durchströmenden Lösung, vernachlässigt werden kann.

Integration in den Zeitgrenzen t_A bis t_E und vom Reaktionsumsatz 0 bis ξ ergibt:

$$\int_0^{\xi} \Delta_R H d\xi = \int_{t_A}^{t_E} K_1 (T_o - T_1) dt$$

$$\Delta_R H d\xi = K_1 \int_{t_A}^{t_E} (T_o - T_1) dt . \qquad (32)$$

Diese Gleichung gilt nur dann, wenn die Temperatur der Umgebung konstant bleibt, d.h. daß die Temperatur T_A am Anfang gleich der Temperatur T_E am Ende der Reaktion ist, da sonst $\int C_p \, dT \neq 0$, so daß statt Gleichung 32 gilt:

$$\Delta_R H d\xi = K_1 \int_{t_A}^{t_E} (T_o - T_1) dt - \int_{T_A}^{T_E} C_p dT .$$

Langzeitschwankungen der Temperatur können dann besonders

bei langdauernden Reaktionen und kleinen Wärmeeffekten zu großen Fehlern führen. Deshalb wird bei Wärmeflußkalorimetern meist eine Zwillingsanordnung verwendet. Dabei sind im Thermostaten zwei gleichartige Zellen symmetrisch eingebaut, wobei in einer der beiden Zellen keine Reaktion stattfindet. Die Temperaturen der beiden Zellen, T_1 und T_2, werden mit der Umgebung verglichen. Für die Meßzelle gilt:

$$C_{p1}\, dT_1 = -\Delta_R H d\xi + K_1 (T_o - T_1) dt \qquad (33)$$

bzw. für die Vergleichszelle:

$$C_{p2}\, dT_2 = K_2 (T_o - T_2) dt\,. \qquad (34)$$

Mit

$$C_{p1} - C_{p2} \equiv \Delta C_p \qquad \text{und} \qquad K_1 - K_2 \equiv \Delta K$$

erhält man:

$$C_{p1}(dT_1 - dT_2) - \Delta C_p\, dT_2 = -\Delta_R H d\xi + K_1 (T_2 - T_1) dt - \Delta K (T_o - T_2) dt\,.$$

Nach Integration in den Zeitgrenzen t_A zu Anfang und t_E zu Ende der Reaktion, und den Temperaturen bzw. Temperaturdifferenzen zu diesen Zeiten, T_{2A} und T_{2E} bzw. $(T_1-T_2)_A$ und $(T_1-T_2)_E$ und mit $(dT_1-dT_2) = d(T_1-T_2)$ ergibt sich:

$$C_{p1} \int_{(T_1-T_2)_A}^{(T_1-T_2)_E} d(T_1-T_2) - \Delta C_p \int_{T_{2A}}^{T_{2E}} dT_2 = -\Delta_R H\, \xi + K_1 \int_{t_A}^{t_E} (T_2-T_1) dt$$

$$-\Delta K \int_{t_A}^{t_E} (T_o - T_2) dt\,.$$

Wenn es sich um sehr ähnliche Zellen handelt, die im Thermostaten auf gleiche Art und Weise eingebaut sind, gilt:

$$\Delta C_p << C_{p1} \quad \text{und} \quad \Delta K << K_1$$

so daß man näherungsweise schreiben kann:

$$C_{p1} \int_{(T_1-T_2)_A}^{(T_1-T_2)_E} d(T_1-T_2) = -\Delta_R H\, \xi + K_1 \int_{t_A}^{t_E} (T_2-T_1)dt.$$

Da beide Zellen gut wärmeleitend miteinander verbunden sind, sollte vor und nach der Reaktion die Temperatur beider Zellen jeweils gleich sein. Damit werden die beiden Integrationsgrenzen des ersten Integrals Null, so daß gilt:

$$\Delta_R H\, \xi = K_1 \int_{t_1}^{t_E} (T_2-T_1)dt. \qquad (35)$$

Bei der Zwillingsanordnung von 2 nahezu gleichen Zellen braucht also nur noch der zeitliche Temperaturverlauf in beiden Zellen gemessen zu werden, unabhängig davon, ob in der Umgebung zeitliche Schwankungen der Temperatur auftreten. Kleine Temperaturdifferenzen können nach dem Seebeckeffekt durch die Thermospannung von Thermoelementen gemessen werden. Diese sind nach der Grundkonzeption von Tian[37] zwischen Zelle und Thermostat angeordnet. Bei einer Differenzschaltung zwischen Zelle 1 und Thermostat und Zelle 2 und Thermostat, gilt für die Thermospannung E:

$$E(t) = K_E(T_o-T_1) - K_E(T_o-T_2) = K_E\,(T_2-T_1).$$

Integration in den Zeitgrenzen t_A bis t_E und Kombination

mit Gleichung 35 ergibt:

$$\Delta_R H \, \xi = \frac{K_1}{K_E} \int_{t_A}^{t_E} E\,dt \qquad = \varepsilon \, A_R \,, \tag{36}$$

wobei $\varepsilon = K_1/K_E$ und A_R das Spannungs-Zeitintegral ist. Die Konstante ε kann durch elektrische Eichung des Kalorimeters bestimmt werden (R = Eichwiderstand, I = Stromstärke)

$$\varepsilon = \frac{W_{el}}{A_R} = \frac{I^2 RT}{A_R} .$$

1.5 Adsorption von langkettigen n-Alkanen und deren endständig substituierten Derivaten an Graphitoberflächen (Literaturübersicht)

Die Adsorption von langkettigen n-Alkanen und deren endständig substituierten Derivaten an Graphit und graphitiertem Ruß zeigt gegenüber der Adsorption an anderen Adsorbentien eine Reihe von Besonderheiten, die sich auf die Homogenität und das chemisch inerte Verhalten der Graphitoberfläche zurückführen lassen. Bestimmte Ruße lassen sich durch Tempern bei 2700-2800°C in Inertgasatmosphäre graphitieren. Die erhaltenen Proben weisen eine sehr homogene Oberfläche auf[38], da sich bei diesem Prozeß die molekularen Schichten soweit ausrichten, daß sich die gesamte Oberfläche praktisch nur noch aus den planen Graphitbasisflächen der bekannten Wabenstruktur zusammensetzt. Elektronenmikroskopische Auf-

nahmen zeigen den hohen Kristallinitätsgrad dieser graphitierten Ruße[39] (Abb. 2).

Da die Oberfläche keine polaren Gruppen mehr besitzt, wie sie in den noch nicht getemperten Rußen vorkommen, kann sie als chemisch völlig inert angesehen werden. Graphitierte Ruße werden daher als Beispiele für Adsorbentien mit völlig unpolarer und unspezifischer Oberfläche verwendet[40]. Die völlig planen Oberflächenbereiche machen es möglich, daß starke Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen auftreten können. Solche lateralen Wechselwirkungen treten nicht nur bei der Adsorption von n-Alkanen auf, sondern wurden z.B. auch bei der Adsorption von Jod

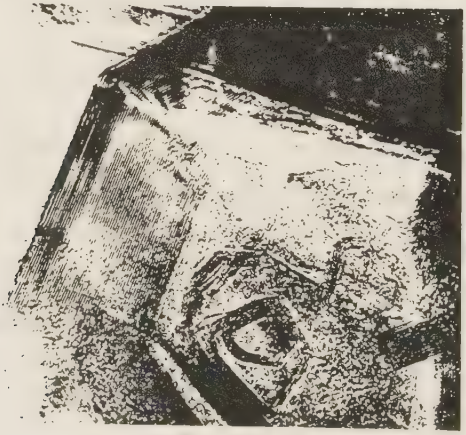

Abb. 2 Graphitierter Ruß. Die hochauflösende elektronenmikroskopische Aufnahme der kristallinen Bereiche eines graphitierten Rußteilchens zeigt die einzelnen Schichten des Graphitgitters[39].

aus unpolaren Lösungsmitteln an Graphitoberflächen beobachtet[41]. Auch bei der Tieftemperatur-Adsorption verschiedener Gase, z.B. N_2 und Ar[42] oder Ne[43] an der Graphitbasisfläche wurden Hinweise auf starke Wechselwirkungen der adsorbierten Moleküle gefunden.
Vergleichbare Effekte beobachtet man auch bei anderen Adsorbentien mit Schichtstruktur, wie z.B. bei der Adsorption von einfachen Gasen, wie Ar, Kr und Ne[44] oder NO[45] an verschiedenen Schichthalogeniden ($NiCl_2$, $CoCl_2$ usw). An sublimierten $NiCl_2$-Pulvern zeigen auch langkettige n-Alkane bei Temperaturen kurz oberhalb ihrer Schmelzpunkte Anzeichen für eine besonders dichte Packung in der Nähe der Oberfläche[46]. Auch an anderen Adsorbentien mit Schichtstruktur (MoS_2, WS_2 und BN) werden n-Alkane wie z.B. Dotriacontan (C32) aus unpolaren Lösungsmitteln stark präferentiell adsorbiert[47,48].

Einige der ersten, wichtigen Arbeiten über die Adsorption von langkettigen n-substituierten n-Alkanen aus Lösungen wurden von Kipling und Mitarbeitern durchgeführt[7,9,10]. Sie untersuchten hauptsächlich die Adsorption von Carbonsäuren mit Hilfe von Grenzflächenüberschuß-Messungen. Es zeigte sich, daß z.B. die Adsorptionsisotherme der Stearinsäure (C18) aus unpolaren Lösungsmitteln an Graphit schon bei sehr kleinen Konzentrationen ein Plateau erreicht[10]. Dabei ist die Isothermenform unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel und von der verwendeten Graphitprobe. Auf Grund dieser Ergebnisse wurde angenommen, daß Stearin-

säure an der homogenen Graphitoberfläche eine dichtgepackte Monoschicht ausbildet. Der mit Hilfe von Molekülmodellen ermittelte Platzbedarf stimmte gut mit den experimentellen Ergebnissen überein, wenn angenommen wurde, daß die Säuredimeren mit ihrer Längsachse parallel zur Oberfläche angeordnet sind. Messungen an nicht graphitierten Rußen zeigten, daß eine solche Dichtestpackung der adsorbierten Moleküle an nicht homogenen Oberflächen nicht auftritt. In diesen Fällen ist die Adsorption von Stearinsäure wesentlich schwächer und stark lösungsmittelabhängig. Ähnliche Ergebnisse zeigten auch die Messungen mit Palmitinsäure (C16)[7] . Auch hier wurde an graphitierten Rußen eine stark präferentielle Adsorption der Säure aus verschiedenen Lösungsmitteln bei sehr kleinen Konzentrationen gefunden, wobei die Konzentration, bei welcher das Plateau der Isothermen erreicht wird, praktisch unabhängig vom Lösungsmittel ist. An nicht graphitierten Rußen trat nur eine sehr schwach bevorzugte Adsorption der Säure auf. Allgemein zeigte sich, daß an der homogenen Oberfläche ein gegebener Bedeckungsgrad bei umso höheren Konzentrationen in der flüssigen Phase erreicht wird, je kürzer die Kettenlänge ist. Niedere Carbonsäuren bilden keine Monoschichten mehr, wie z.B. die Messungen am System (Benzol + Octansäure)/graphitierter Ruß zeigten[7]. Weiter Untersuchungen beschäftigen sich mit dem System (Diisopropylether + Decandisäure)/graphitierter Ruß[9]. Die Isotherme zeigt nach einem zunächst flachen Verlauf bei sehr niedrigen Konzentrationen einen starken Anstieg, um dann ein Plateau zu erreichen. Eine Erklärung dafür konnte damals nicht gegeben werden.

Einige Messungen der Adsorption von n-Alkanen aus Lösungen an Graphit[9] ergaben für die Kettenlängen C18,22,28,32 und 36 innerhalb der Meßgenauigkeit über den gesamten vermessenen Konzentrationsbereich etwa die gleichen adsorbierten Gewichtsmengen pro Flächeneinheit. Daraus wurde auch auf eine zur Oberfläche parallele, dichte Anordnung der Kettenmoleküle geschlossen. Eine genauere Interpretation, z.B. aus der Isothermenform bei kleinen Konzentrationen konnte wegen der geringen Meßgenauigkeit nicht durchgeführt werden. Eine präferentielle Adsorption dieser langkettigen n-Alkane aus Lösungen an nicht graphitierten Rußen konnte innerhalb der Meßgenauigkeit nicht festgestellt werden. Weitere Informationen über die Adsorption von n-Alkanen aus Lösungen an Graphit lieferten die Messungen von Groszek[6,48-51]. Seine Untersuchungen mit Hilfe eines Flow-Kalorimeters zeigten, daß die Austauschenthalpie des Systems (Heptan + Dotriacontan (C32))/graphitierter Ruß wesentlich höher ist als für die entsprechenden Systeme mit anderen Adsorbentien mit Schichtstruktur, wie z.B. MoS_2, WS_2[50,51] und BN[48]. Dabei muß darauf hingewiesen werden, daß diese wahrscheinlich noch einen relativ Anteil an polaren Gruppen und weniger Basisflächen aufwiesen[47]. Groszek führte die Besonderheit der graphitierten Ruße auf eine besondere Übereinstimmung zwischen dem Graphitgitter und dem ausgestreckten Alkanmolekül zurück. Nach seinem Modell liegen die H-Atome an den beiden Seiten der Zick-Zack-Kohlenstoffkette genau auf den Zentren der Waben, die aus den C-Atomen der Basisflächen des Graphitkristalls gebildet werden. Da weitere Untersuchungen zeigten, daß die

adsorbierten Mengen linear mit der Austauschenthalpie zusammenhängen[6], wurden die kalorimetrischen Messungen mit n-Dotriacontan in Heptan als einfache Methode zur Bestimmung der Größe der Basisflächen von Graphitproben angewandt[47].

Messungen des Grenzflächenüberschusses des Systems (Heptan + Hexadecan (C16))/Graphit über den gesamten Konzentrationsbereich wurden von Aveyard[52] durchgeführt. Die gefundene, stark präferentielle Adsorption von n-Hexadecan im gesamten Bereich unterstützten die Annahme von einer dichtgepackten Monoschicht. Starke laterale Wechselwirkungen der Kettenmoleküle in der adsorbierten Schicht wurden auch von Parfitt und Thompson angenommen, die die Temperaturabhängigkeit des Grenzflächenüberschusses untersuchten[14]. Ähnliche Messungen wurden auch für das System (Hexan + Hexadecan)/graphitierter Ruß von Bown[11] durchgeführt, sowie kalorimetrische Messungen der Benetzungsenthalpien dieses Systems von Tideswell und Thorne[53], jedoch in einem anderen Temperaturbereich. Sowohl als Funktion des Molenbruchs wie auch der Temperatur untersuchte Tideswell die Benetzungsenthalpien des Systems (Heptan + Hexadecan)/graphitierter Ruß[23,24]. Die Isothermen steigen zunächst bei niedrigen Molenbrüchen der flüssigen Phase stark an, um dann ein Plateau zu erreichen. Der Anstieg ist umso steiler, je niedriger die Temperatur ist. Dies ließ wieder auf starke energetische Wechselwirkungen in der adsorbierten Schicht schließen, da anzunehmen ist, daß mit steigender Temperatur die Temperaturabhängigkeit der lateralen Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle stark abnimmt.

Bei tiefen Temperaturen wurde noch ein weiterer Anstieg der Isothermen bei hohen Molenbrüchen gemessen, der einer möglichen Mehrschichtenbildung zugeschrieben wurde. Tideswell führte außerdem Vergleiche zwischen statischen Messungen (Benetzungsenthalpien) und kumulativen Durchflußmessungen (Austauschenthalpien) durch[23]. Er nahm an, daß sich diese Enthalpien nur um die Benetzungsenthalpien des reinen Heptans unterscheiden, jedoch lagen die Werte aus den Durchflußmessungen systematisch niedriger. Tideswell vermutete deshalb, daß sich die Messungen nur durch eine für jedes Durchflußkalorimeter charakteristische Konstante unterscheiden. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß die unterschiedlichen Werte durch die Wahl der relativ großen Einzelschritte bei der kumulativen Messung, die den gesamten Konzentrationsbereich unterstreicht, erhalten wurden. Wie schon erwähnt, sind Ergebnisse aus statischen und Durchflußmessungen nur dann zu vergleichen, wenn sich die Bulk-Lösung im Meßbereich athermisch verhält. Eine solche Annahme ist oft innerhalb eines sehr schmalen Konzentrationsbereichs gerechtfertigt, wie z.B. im Anfangsbereich einer Isothermen. Daneben liefern gerade Messungen in diesem Bereich weitere Aussagen über die laterale Wechselwirkung der Moleküle in der adsorbierten Schicht, wie Arbeiten von Kern[34,54] u.a. zeigen. Er untersuchte speziell die Temperaturabhängigkeit der Adsorption des Systems (Heptan + Docosan (C22))/graphitierter Ruß bei kleinen Konzentrationen. Die entsprechenden genauen Messungen der Grenzflächenüberschüsse wurden von Piechocki[12] und Brauer[13] durchgeführt. Die Isothermen weisen im Anfangsbereich einen S-förmigen

Kurvenverlauf auf, wobei der steile Anstieg der Kurve - wie schon bekannt - mit steigender Temperatur zu höheren Molenbrüchen verschoben und immer weniger ausgeprägt ist. Es liegen also keine Isothermen des Langmuir-Typs vor, wie sie noch von Groszek[6] und Aveyard[52] angenommen wurden. Diese Abweichung vom idealen Verhalten wurde durch starke laterale Wechselwirkung der Kettenmoleküle an der Graphitoberfläche erklärt. Es wurde angenommen, daß diese bei tieferen Temperaturen zu einer Entmischung in der adsorbierten Schicht führt, wobei die langkettigen Moleküle dichtgepackte geordnete Bereiche bilden. Wie bei vielen vorhergehenden Arbeiten konnte auch gezeigt werden, daß solche kooperativen Effekte bei der Adsorption an nicht graphitierten Rußen nicht auftreten, während die Eigenschaften von verschiedenen graphitierten Rußen - wie die mittlere Größe der Basisflächen und die Struktur der Aggregate aus den Einzelkristalliten - keinen Einfluß auf das Adsorptionsverhalten haben[55]. Außerdem wurde der Einfluß der Kettenlänge der Alkane (C22, C28, C32) auf die Adsorption aus Heptan untersucht. Mit steigender Kettenlänge wird die Ausbildung einer kompletten Monoschicht - also das Erreichen des Plateaus der Isotherme - zu immer kleineren Molenbrüchen verschoben. Die Austauschenthalpien pro Flächeneinheit des Adsorbens nimmt mit steigender Kettenlänge zu, was auch auf Grund der immer größer werdenden Möglichkeit der lateralen Wechselwirkung der parallel angeordneten adsorbierten Moleküle erwartet wurde.

Hinweise auf die Packung der Kettenmoleküle in der adsorbierten

Phase liefern auch Messungen der Adsorption der reinen Alkanen an Graphit. Dabei waren zuerst die kalorimetrischen Messungen von Robert[56-58,27] von Bedeutung. Er führte Messungen der Benetzungsenthalpien von n-Alkanen (C7,8, 10,13,14,16) durch. Zunächst nahm er an, daß die Benetzungswärme von Rußen mit steigender Kettenlänge einem Grenzwert zustreben[56]. Die Messungen zeigten jedoch, daß für graphitierte Ruße im Gegenteil die Benetzungsenthalpien mit steigender Kettenlänge immer stärker zunehmen[27,57]. Diese Ergebnisse konnten von anderen Arbeitsgruppen erweitert und bestätigt werden. Benetzungsenthalpien der n-Alkane von C6 bis C16 wurden mit größerer Genauigkeit von Everett und Findenegg[22,59] und von Clint et al.[25,60] vermessen. Es konnte gezeigt werden, daß die Benetzungsenthalpie der höheren n-Alkane (C14,16) in der Nähe ihrer Schmelzpunkte stark ansteigen[60]. Die hohen Absolutwerte und die starke Temperaturabhängigkeit wurden auf eine sehr dichte Packung der Flüssigkeit in der Nähe der Oberfläche zurückgeführt. Diese Überlegungen wurden auch durch Messungen der Überschußmengen bestätigt, die man aus Dichtemessungen von Dispersionen von reinen Flüssigkeiten und Adsorptionsmittel erhalten kann. Findenegg[61] führte solche Dichtemessungen der n-Alkane C6, 12,14,16,18 in Kontakt mit graphitierten Rußen mit Hilfe von Pyknometern durch. Es zeigte sich, daß der Grenzflächenüberschuß analog zu den Benetzungsenthalpien in der Nähe der Schmelzpunkte stark ansteigt (pre-freezing Effekt), und zwar umso stärker, je größer die Kettenlänge des Alkans ist. Weitere, dilatometrische Messungen mit Alkanen der

Kettenlängen C22,28 und C32[62] bestätigten, daß der Bereich dichtgepackter , adsorbierter Moleküle mit steigender Kettenlänge und abnehmender Temperatur zunimmt: Für n-Dotriacontan (C32) z.B. entspricht der in der Nähe der Schmelztemperatur einer festkörperähnlichen Schicht mit einer Dicke von etwa 4 Moleküldurchmessern. Es gab auch Hinweise darauf, daß die gegenseitige Beeinflussung benachbarter Kettenmoleküle ausgehend von der Graphitoberfläche langsam abnimmt bis zur flüssigen Bulk-Pase, und daß dieser Bereich mehr als einige molekulare Schichten umfaßt. Dieser Bereich ist daneben abhängig von der Homogenität der Oberfläche. Die Idee des pre-freezing Effekts kann auch durch frühere Beobachtungen von Boucher[63] der Kristallisation von n-Hexatriacontan (C36) in Gegenwart einer Graphitoberfläche gestützt werden. Genauere Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der Benetzungsenthalpien der n-Alkane (C12,14,16,18,20) wurden von Thorne und Findenegg[64] bzw. für die Kettenlängen C16 und C22 von Kern[62] durchgeführt. Aufgetragen gegen $T-T_F$ ergab sich eine zur Schmelztemperatur T_F hin stark gleichmäßig ansteigende Kurve, die das gleiche Aussehen hatte wie die entsprechende Auftragung für den Grenzflächenüberschuß. Messungen an nicht graphitierten Rußen[53,57] zeigten, daß die Benetzungsenthalpien der höheren n-Alkane in der Nähe ihres Schmelzpunkts nicht ansteigen und daß sie nicht kettenlängenabhängig sind. In diesem Fall tritt also kein pre-freezing Phänomen auf.

Das Adsorptionsverhalten der langkettigen n-Alkanole an

graphitierten Rußen unterscheidet sich in mancher Hinsicht von dem der n-Alkane. Erste, kalorimetrische Messungen von Clint et al.[60] zeigten, daß die Benetzungswärme von Graphit mit niedrigen n-Alkanolen bei 25°C für Kettenlängen von C2 bis C6 praktisch gleich ist, während sie für Octanol wesentlich größer ist und für die längerkettigen Alkohole (C10, C12) noch weiter ansteigen. Eine Erklärung für dieses Verhalten konnte Findenegg[65] mit Hilfe von genauen Dichtemessungen geben: Die Überschußmengen der Alkanole (C6,8, 10,12) zeigen nicht wie die Alkane einen gleichmäßigen Anstieg in der Nähe der Schmelzpunkte, sondern eine Stufenbildung ca. 40-50K oberhalb ihres Schmelzpunktes. Dieses Verhalten wurde mit dem Schmelzen einer festkörperähnlichen Monoschicht erklärt, die durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken besonders stabilisiert wird. Die längerkettigen Alkanole (C10-C16) zeigen zusätzlich dazu noch einen Anstieg der Überschußmengen in der Nähe des Schmelzpunkts[65,66]. DTA Messungen von Brown[53] und Messungen der Wärmekapazität von Martin[64] einer Aufschlämmung von graphitiertem Ruß in Octanol zeigen eine deutliche Phasenumwandlung ca. 43K oberhalb der Schmelztemperatur des Alkohols. Die Messung der Temperaturabhängigkeit der Benetzungswärmen von Octanol, Decanol und Dodecanol von Thorne[64] wiesen ähnliche Ergebnisse wie diejenigen der Überschußmengen auf: Es wird ein plötzlicher Anstieg ca. 40-50K oberhalb des Schmelzpunktes beobachtet.

Auch langkettige n-Carbonsäuren sind in der Nähe der

Graphitoberfläche sehr dicht gepackt, wie Findenegg[66] mit Hilfe von Dichtemessungen zeigen konnte: die Ergebnisse ließen wieder auf eine Art Phasenumwandlung schließen, die aber weniger ausgeprägt ist als bei den n-Alkanolen. Sie liegt außerdem bei niedrigeren Temperaturen, relativ zu der jeweiligen Schmelztemperatur gesehen. Ein den Alkanen entsprechendes pre-freezing Phänomen trat bei den Säuren mit den Kettenlängen C10,14 und C16 nicht auf. Wightman[67] untersuchte die Temperaturabhängigkeit der Benetzungsenthalpien von Graphit mit n-Carbonsäuren (C7-11,12,14,16). Allgemein unterscheiden sich die Benetzungsenthalpien ca. 20K oberhalb ihres Schmelzpunkts kaum, dann erfolgt wie bei den Überschußmengen ein Anstieg, der mit steigender Kettenlänge zunimmt.

Viele neuere Messungen der Adsorption von n-Alkanolen (und n-Carbonsäuren) aus Lösungen stammen aus der Arbeitsgruppe von Everett. Häuptsächlich wurden Messungen der Überschußmengen meist über den gesamten Konzentrationsbereich und über einen großen Temperaturbereich (-20°C bis +60°C) durchgeführt. So wurden z.B. von Smith das System (Heptan + n-Hexanol)/graphitierter Ruß[11], das entsprechende System mit n-Octanol von Brown[53,68], sowie die Systeme (Heptan + Dodecanol)/graphitierter Ruß und (Benzol+Stearinsäure (C18))/ graphitierter Ruß von Podoll[11] untersucht. Die Isothermen der Alkohole zeigten, daß schon das relativ kurzkettige n-Hexanol aus Heptan an Graphitoberflächen bevorzugt adsorbiert wird, und zwar umso stärker, je tiefer die Temperatur

ist. Mit steigender Kettenlänge nimmt die präferentielle Adsorption des Alkohols noch zu, d.h. der starke Anstieg der Isothermen tritt bei noch kleineren Alkoholkonzentrationen auf. Es wurde festgestellt, daß sich die Isothermenform innerhalb eines sehr kleinen Temperaturbereichs stark ändert, was ähnlich wie bei den reinen Alkoholen mit der Ausbildung einer dichtgepackten adsorbierten Schicht in diesem Bereich erklärt wurde. Aus Bestimmungen der Temperaturabhängigkeit des Grenzflächenüberschusses bei konstanter Zusammensetzung der flüssigen Phase wurde die Umwandlungstemperatur von der dichtgepackten zur weniger dichtgepackten adsorbierten Schicht genauer ermittelt.

Auch bei den Alkanolen hängt das Auftreten solcher Dichtestpackungen stark von der Oberflächenbeschaffenheit und von der Art der adsorbierten Moleküle ab: So zeigte z.B. das von Brown[67] untersuchte System (Heptan + 2-Octanol)/graphitierter Ruß keine der Phänomene, die beim 1-Octanol auftraten, und Smith[11] konnte zeigen, daß 1-Octanol an nicht graphitiertem Ruß nur wenig bevorzugt adsorbiert wird. Nur bei wenigen Systemen wurden Messungen im sehr verdünnten Konzentrationsbereich durchgeführt, und zwar von Podoll[11] mit Hilfe der chromatographischen Methode der Frontalanalyse. So konnte auch der genaue Verlauf der Isothermen der Systeme (Heptan + n-Dodecanol)/graphitierter Ruß und (Benzol + Stearinsäure)/graphitierter Ruß vermessen werden, da der starke Anstieg bei niedrigen Temperaturen im sehr verdünnten Bereich liegt. Auch bei der Säure wurde eine Stufe in der Adsorptionsisotherme gefunden, deren Schärfe mit steigender Temperatur abnahm. Dieses Ver-

halten konnte wieder mit dem Auftreten einer dichtgepackten, adsorbierten Schicht bei einer bestimmten Temperatur und bestimmter Zusammensetzung der Bulk-Lösung erklärt werden.

2. Experimentelles

2.1 Das LKB Mikrokalorimeter 2107

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Mikrokalorimeter der Firma LKB, Typ 2107, verwendet. Es handelt sich dabei um ein Wärmeflußkalorimeter, das mit einer Durchflußanordnung versehen ist. Abb.3 zeigt eine schematische Darstellung des Kalorimeters in der Aufsicht

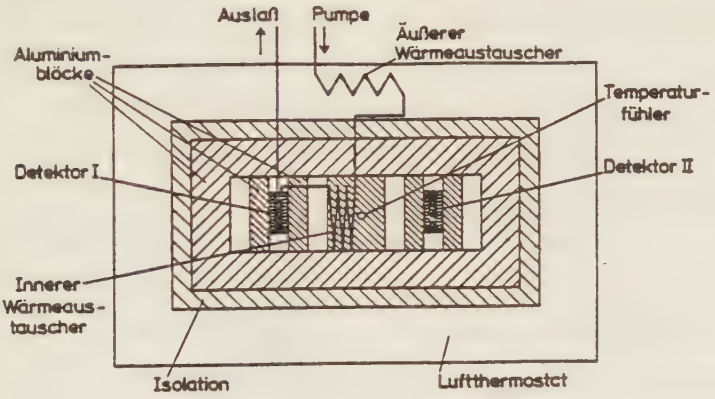

Abb.3 Schematische Darstellung des Kalorimeters

Der Kalorimeter-Block befindet sich in einem Luftthermostaten, der auf einem konstanten Temperaturwert (±0.02 K) geregelt werden kann. Das Kalorimeter selbst besteht aus 2 symmetrisch angeordneten Detektoreinheiten, die in einen massiven Aluminiumblock eingebaut sind. Dieser Block, der als Thermostat dient, setzt sich zusammen aus einem großen Block und je

zwei kleinen Quadern rechts und links von den Detektoreinheiten, die nach unten und zur Seite mit dem großen Block verbunden sind. Die ganze Einheit ist mit einer Styroporisolierung umgeben und kann mit einem ebenfalls styroporisolierten Deckel verschlossen werden. Diese Anordnung- hohe Wärmekapazität und gute Isolierung- bewirkt, daß keine kurzzeitigen Temperaturschwankungen auftreten können. Zwischen den Detektoreinheiten und dem als Thermostat dienenden Metallblock befinden sich je 2 Thermosäulen. Sie bestehen aus je ca. 50 in Serie geschalteten Halbleiterthermoelementen. Tritt z.B. in der Reaktionzelle in der einen Einheit ein Wärmeeffekt auf, so entsteht zwischen innerer und äußerer Begrenzungsfläche der Thermosäulen eine Temperaturdifferenz, die eine bestimmte Thermospannung bewirkt. Diese wird nicht direkt gemessen, sondern gegen den inneren Standard der anderen Einheit, in der kein Wärmeeffekt auftritt (Zwillingsanordnung). So ist man von Langzeittemperaturschwankungen des gesamten Systems unabhängig. Die Schaltung des Datenausgabesystems ist in Abb.4 schematisch wiedergegeben.

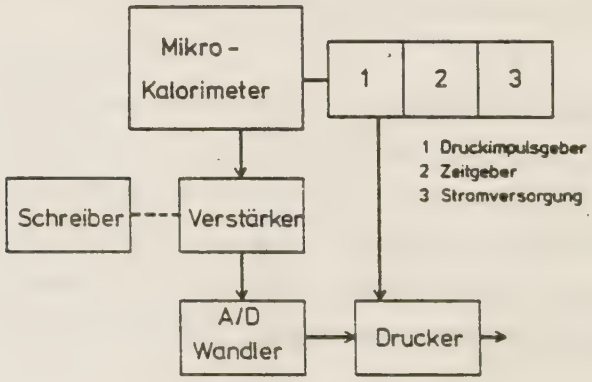

Abb.4 Schaltung des Datenausgabesystems des Kalorimeters

Das Analogsignal der Detektoren wird mit einem Gleichstromverstärker verstärkt und von einem x,t-Schreiber registriert. Parallel dazu wird das Signal mit Hilfe eines A/D Wandlers digitalisiert (± 0.2 % Genauigkeit) und in bestimmten Zeitabständen (5—500s ± 0.01s) ausgedruckt. Mit Hilfe der gleichzeitig aufsummierten und ausgedruckten Werte war eine gute Auswertung der Spannungs-Zeit-Integrale möglich. Mit Zeitabständen von 20s konnte bei allen Experimenten eine Genauigkeit von ±1% erreicht werden. Die Detektoreinheit mit der Reaktionszelle ist in Abb.5 genauer dargestellt.

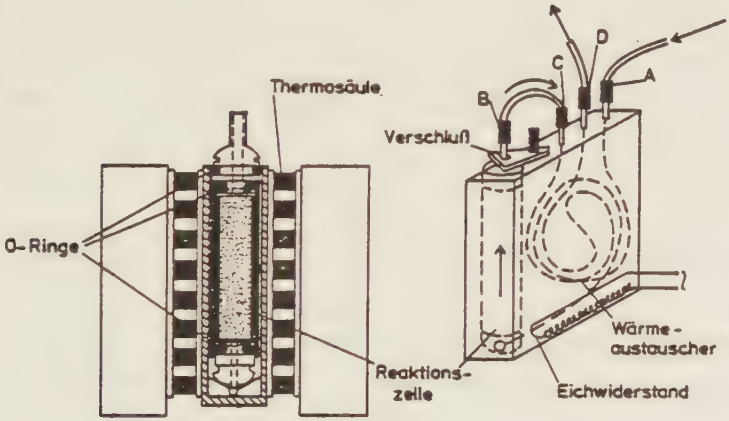

Abb. 5 Detektoreinheit und Reaktionszelle der Durchflußanordnung

In einen quaderförmigen Aluminiumblock ist eine Glaszelle eingelassen, die mit O-Ringen aus Viton gegen die mit Gold ausgekleidete Bohrung abgedichtet werden kann. Die Zelle hat ein Volumen von 0.5 ml und kann mit ca. 0.2 g Graphit

gefüllt werden. Filterplättchen an beiden Enden der Zelle sorgen dafür, daß kein Adsorptionsmittel ausgespült werden kann. An Einlaß und Auslaß der Zelle befindet sich je ein Teflonstopfen mit eingelassenem Goldröhrchen, wobei das obere an den lösungführenden Vitonschlauch angeschlossen wird. Die Stopfen sind ebenfalls mit Viton-O-Ringen gegen die Zelle abgedichtet. Damit zwischen der bei einer Reaktion in der Zelle erwärmten Lösung und dem Thermostaten sofort Temperaturausgleich stattfindet, enthält der Aluminiumblock noch zwei mit Gold ausgekleidete spiralförmige Wärmeaustauscher. Im unteren Teil der Einheit ist ein Eichwiderstand (49.817Ω) eingebaut. Zur Eichung werden bestimmte Heizimpulse erzeugt, wobei der Strom im Bereich von 0.1-100 mA variiert werden kann (max. Fehler im Bereich 1 - 100 mA ±0.1%, darunter ±0.5%).

2.2 Versuchsdurchführung

Zur Versuchsdurchführung wird die Reaktionszelle mit ca. 0.2 g graphitiertem Ruß gefüllt und mit gutem Wärmekontakt eingesetzt, d.h. es wird darauf geachtet, daß sich zwischen Zelle und Bohrung noch Lösungsmittel befindet. Dann wird die Probe durch Umpumpen von Lösungsmittel gut benetzt, und zwar wird die Flüssigkeit langsam von unten nach oben durchgepumpt, damit keine Luftblasen in der Zelle bleiben. Danach wird das Kalorimeter geschlossen und auf die gewünschte Meßtemperatur gebracht. Zur genaueren Temperaturkontrolle ist im Kalorimeter eine zusätzliche Meßstelle in gutem

Wärmekontakt mit dem als Thermostat dienenden Metallblock eingesetzt (Widerstandsthermometer PT 100, R = 100,405 Ω bei 273.16 K. Der Widerstand konnte über eine Brückenschaltung mit einer Präzisions-Meßbrücke auf 0.001 Ω abgeglichen werden. So konnte gewährleistet werden, daß die Absolutgenauigkeit der Temperatur bei einer Meßreihe auf ± 0.1 K bekannt war. Die Messungen wurden kumulativ durchgeführt, d.h. es wurde ausgehend von reinem Lösungsmittel die Konzentration der Lösung schrittweise erhöht. Dazu wurden die Lösungen von einer Bürette aus durch die Durchflußeinheit gepumpt. Zum Wechsel der Lösung bei kontinuierlichem Durchfluß wurde der Teflonhahn der Bürette entfernt, überschüssige Lösung mit einer Spritze entfernt und mehrmals mit der neuen Lösung gespült. Dann wird der Hahn wieder aufgesetzt und die neue Lösung nachgefüllt. So konnte eine relativ scharfe Trennung zwischen alter und neuer Lösung erreicht werden. Die Lösung gelangt von der Bürette aus durch einen lösungsmittelbeständigen, flexiblen Schlauch (Viton, 1mm Innendurchmesser) in eine peristaltische Pumpe (LKB, 12000 Varioperpex) mit einstellbarer Pumpengeschwindigkeit zwischen 0.1 und 100 ml/h. Die Strömungsgeschwindigkeit konnte mit Hilfe der Bürette auf 5% genau bestimmt werden. Für die Messungen wurden Strömungsgeschwindigkeiten von 10-20 ml/h verwendet.

Von der Pumpe aus führt ein 1.5 m langer Teflonschlauch durch den Luftthermostaten des Kalorimeters, um so als primärer Wärmeaustauscher zu wirken. Dann fließt die Lösung durch einen weiteren Wärmeaustauscher im großen Aluminiumblock. Erst wenn die Lösung die genaue Meßtemperatur hat,

erreicht sie die Reaktionszelle. Sämtliche Messungen wurden, wie Abb.5 zeigt, im Aufwärtsfluß betrieben.
Die durchgeflossene Lösung wurde nach Austritt aus dem Kalorimeter gesammelt und das Lösungsmittel nach Destillation über eine 1 m Füllkörperkolonne und anschließende Reinheitsprüfung (GC) wiederverwendet. Eine Eichung wurde für jede neue Zellenfüllung, für jede Strömungsgeschwindigkeit und in jedem Empfindlichkeitsbereich durchgeführt. Wie Kern[34] zeigen konnte, kann so die Eichung mit einer Genauigkeit von ± 1% ausgeführt werden.
Sämtliche eingesetzten Lösungen wurden durch genaue Einwaage aller Komponenten hergestellt. Für die Messungen der konkurrierenden Adsorption von zwei langkettigen Substanzen wurde zunächst eine Stammlösung eingewogen, in der die beiden in bestimmten Mengenverhältnissen vorlagen. Dann wurden durch Einwaage berechneter Mengen der Stammlösung, Verdünnen mit Lösungsmittel und nochmaligem Auswiegen die endgültigen Lösungen erhalten. Alle Konzentrationen konnten so mit einem Fehler < 0.5% bestimmt werden.

2.3 Substanzen

Vulcan 3, ein Ruß der Firma Cabot Corporation (Code 5786) wurde von der Sigri Elektrographit GmbH. Meitingen, in Inertgasatmosphäre 4 Stunden bei 2800°C getempert. Der entstandene graphitierte Ruß Vulcan 3G hat eine spezifische Oberfläche von 68 m^2/g (BET-Messung [69]). An der Oberfläche adsorbierte Stoffe wurden durch Extraktion mit n-Heptan

in einem Soxhlet (16 Stunden) und anschließende Entgasung bei 400°C und 10^{-4} bar (mindestens 8 Stunden) entfernt. Die Angaben des Herstellers über die Reinheit der Substanzen 1-Bromoctadecan (>99%), n-Docosan (>98%), 1-Decanol (>99%), Decansäure (>99%), Phenanthren (>98%) von EGA Chemie (Aldrich Chemicals) und Octadecansäure (99%) von Merck wurden mittels GC überprüft und ohne weitere Reinigung verwendet. Das Lösungsmittel n-Heptan von Baker (>99%) wurde vor Verwendung über eine 1 m Füllkörperkolonne destilliert (GC> 99.5%; keine Verunreinigung durch hochmolekulare Stoffe).

2.4 Fehlerbetrachtung

Die Fehlerquellen, die bei Versuchsdurchführung und Auswertung zu Unsicherheiten führen, sind zum größten Teil schon von Kern[34] zusammengefaßt worden. Die Flächenauswertung erfolgte mit Hilfe des Rechteckverfahrens: Die in bestimmten Zeitabständen ausgedruckten Spannungswerte wurden aufsummiert und mit dem Zeitintervall multipliziert. Um die Genauigkeit dieses Verfahrens zu prüfen, wurden für einige typische Peaks die Flächen nach besseren numerischen Näherungsverfahren bestimmt (Trapezformel, Simpson-Verfahren). Für typische Peaks (ca. 150 zur Berechnung verwendete Werte) ergab sich eine Abweichung der Flächenberechnung nach dem Rechteckverfahren von $\sim$ + 1%, für einige extreme Fälle (stark unsymmetrische Peaks, minimale Zahl von Werten der Berechnung zu Grunde gelegt (75)) war die so berechnete Fläche um 2% zu groß. Da bei der Berechnung von $\Delta_{12}H$ zwei

solcher Flächen ins Verhältnis gesetzt werden, mittelt sich ein solcher, systematisch in eine Richtung gehender Fehler teilweise wieder aus. Für den in die Berechnung von $\Delta_{12}H$ eingehenden Fehler bei der Flächenauswertung muß daher mit typischerweise 1% gerechnet werden. Voraussetzung ist, daß stärkere Grundlinienschwankungen vermieden werden. Wie Kern zeigen konnte, haben Schwankungen der Pumpgeschwindigkeit (± 5%) kaum einen Einfluß auf die Lage der Grundlinie, jedoch kann die Viskositätsänderung von aufeinanderfolgenden Flüssigkeiten einen merklichen Einfluß haben. Da aber in dieser Arbeit immer kumulativ gemessen wurde, konnten starke Konzentrations- und damit Viskositätsunterschiede vermieden werden. Der maximale, durch Grundlinienschwankungen hervorgerufene Fehler lag bei Peaks normaler Breite unter ± 0.5%.

Die Eichung der Meßsignale konnte mit ±0.5% Genauigkeit durchgeführt werden, da alle Eichexperimente unter den gleichen Bedingungen (Empfindlichkeit des Detektors, Strömungsgeschwindigkeit, gleiche Graphitprobe) durchgeführt wurden wie die entsprechenden Messungen.

Neben Unsicherheiten bei Flächenauswertung und Eichung können noch Fehler auftreten, die mit der Effektivität der Wärmeaustauscher zusammenhängen. Dabei spielen die Wahl der Wärmeaustauscher und der Strömungsgeschwindigkeit eine wichtige Rolle. Kern konnte zeigen, daß bei der benutzten Anordnung und bei Strömungsgeschwindigkeiten bis 20 ml/h sowohl die Temperierung der Lösung auf die genaue Meßtemperatur wie auch der vollständigen Wärmeaustausch bei der Reaktion

in der Detektoreinheit gewährleistet ist. Der maximale Fehler liegt dann bei ±1%.[34]

Im folgenden soll der Einfluß von Mischungsenthalpien bei den Messungen im Durchflußkalorimeter abgeschätzt werden. Bei der Messung der Austauschenthalpien werden die nacheinander in die Meßzelle gelangenden Lösungen sich dort teilweise vermischen, da der geringe Durchmesser des Zuführungsschlauchs und die langsame Strömungsgeschwindigkeit weitgehend eine vorherige Vermischung in der Zuleitung verhindern.
Beim Verdünnen einer nicht idealen Lösung, in der n_2 mol gelöster Stoff vorliegen, von der Konzentration $x_2^{1,o}$ auf die Konzentration x_2^1 tritt folgende Enthalpieänderung auf:

$$\frac{\Delta H}{n_2} = \frac{H_m^{E,1}(x_2^{1,o})}{x_2^{1,o}} - \frac{H_m^{E,1}(x_2^1)}{x_2^1} \qquad (37)$$

Nimmt man an, daß sich in der Meßzelle eine Lösung mit $n_2^{1,o}$ mol der Komponente 2 (Molenbruch $x_2^{1,o}$) mit einer Lösung mit n_2^1 mol der Komponente 2 (Molenbruch x_2^1) zu einer Lösung der mittleren Konzentration $\bar{x}_2^1$ mischen, so treten dabei zwei Verdünnungseffekte auf:

1. Verdünnung der Lösung mit n_2^1 mol von x_2^1 nach $\bar{x}_2^1$
2. Verdünnung der Lösung mit $n_2^{1,o}$ mol von $\bar{x}_2^1$ nach $x_2^{1,o}$

Das entspricht folgenden Enthalpiedifferenzen:

$$\Delta H(1) = n_2^1 \left(\frac{H_m^{E,1}(\bar{x}_2^1)}{\bar{x}_2^1} - \frac{H_m^{E,1}(x_2^1)}{x_2^1} \right)$$

$$\Delta H(2) = n_2^{1,o} \left(\frac{H_m^{E,1}(x_2^{1,o})}{x_2^{1,o}} - \frac{H_m^{E,1}(\bar{x}_2^1)}{\bar{x}_2^1} \right).$$

Für die Gesamtreaktion ergibt sich:

$$\Delta H = \Delta H(1) - \Delta H(2)$$

$$= n_2^1 \left(\frac{H_m^{E,1}(\bar{x}_2^1)}{\bar{x}_2^1} - \frac{H_m^{E,1}(x_2^1)}{x_2^1} \right) - n_2^{1,o} \left(\frac{H_m^{E,1}(x_2^{1,o})}{x_2^{1,o}} - \frac{H_m^{E,1}(\bar{x}_2^1)}{\bar{x}_2^1} \right) \quad (38)$$

Bei einem Ansatz für die molare Exzeßenthalpie der Form $H_m^{E,1} = Ax_2^1(1-x_2^1)$, ist bei sehr kleinen Konzentrationen der Lösung ($1-x_2^1 \approx 1$) $H_m^{E,1}(x_2^1)/x_2^1$ eine Konstante, so daß für die auftretende Mischungswärme gilt: $\Delta H \approx 0$. Je weiter die Funktion $H_m^{E,1} = f(x_2^1)$ von diesem Ansatz abweicht, umso größer wird der Absolutbetrag von ΔH.

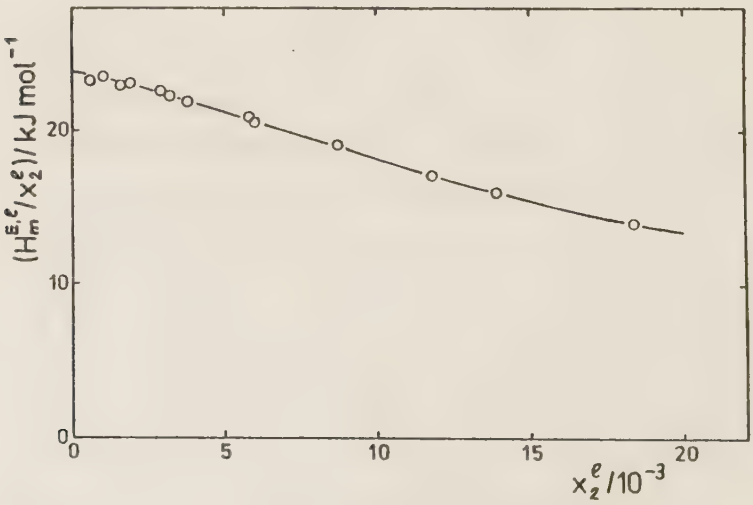

Abb. 6 $H_m^{E,1}/x_2^1$ als Funktion von x_2^1 für das System Heptan/Decanol bei 30°C (nach Ref. 70)

Mit Hilfe bekannter H_m^E-Daten kann man den Einfluß der Mischungsenthalpien abschätzen. Da sich hauptsächlich das System Heptan/Decanol im Meßbereich nicht wie eine ideale Mischung verhält, wurden bei dem folgenden Rechenbeispiel H_m^E-Daten dieses Systems (bei 30°C) (Abb.6, [70]) verwendet. Es sollen sich jeweils 2 Volumina verschiedener Konzentration mischen, wobei jedes jeweils dem halben effektiven Zellenvolumen entsprechen soll. (Das effektive Zellenvolumen ist 0.4 ml bei 0.2 g Graphiteinwaage).

n_2 beträgt dann ca. $5.4 \cdot 10^{-5}$ mol bei einer Konzentration von $x_2^1 = 0.02$. In der folgenden Modellrechnung werden ein einstufiger (a) und ein zweistufiger Mischungsvorgang (b) miteinander verglichen.

a) $x_2^{1,o} = 0$ (reines Lösungsmittel) $\longrightarrow x_2^1 = 0.02$; $\bar{x}_2^1 = 0.01$

$$H_a = 5.4 \cdot 10^{-5} \cdot (18.2-13.0) \text{ kJ}$$
$$= \underline{+0.281 \text{ J}}$$

b) 1) $x_2^{1,o} = 0 \longrightarrow x_2^1 = 0.01$; $\bar{x}_2^1 = 0.005$

$$\Delta H = 2.70 \cdot 10^{-5} \cdot (21.2-18.2) \text{ kJ}$$
$$= +0.081 \text{ J}$$

2) $x_2^{1,o} = 0.01 \longrightarrow x_2^1 = 0.02$; $\bar{x}_2^1 = 0.015$

$$\Delta H = 5.4 \cdot 10^{-5} \cdot (15.5-13.0) - 2.7 \cdot 10^{-5} \cdot (18.2-15.5) \text{ kJ}$$
$$= +0.135 \text{ J} - 0.0073 \text{ J}$$
$$= +0.062 \text{ J}$$

$$H_b = +0.081 \text{ J} + 0.062 \text{ J} = \underline{+0.143 \text{ J}}$$

Beim einstufigen Vorgang tritt also eine Mischungsenthalpie von + 0.281 J auf, während es beim zweistufigen Prozeß nur insgesamt + 0.143 J sind.

Je größer die Anzahl der Stufen gewählt wird, um so geringer wird also die insgesamt im Kalorimeter auftretende Mischungs-

enthalpie. Blindmessungen mit Füllstoffen mit sehr kleiner Oberfläche (Glasperlen, grobkörniger Sand) bestätigen diese Voraussagen. Das wirkliche Mischungsvolumen scheint außerdem wesentlich kleiner zu sein als der berechnete Wert (z.B. + 0.022 J bei $x_2^{1,o} = 0 \longrightarrow x_2^1 = 0.017$ bei 25^oC, ohne Zellenfüllung). Man kann also annehmen, daß bei der kumulativen Meßmethode durch die Wahl hinreichend kleiner Schritte diejenigen Fehler besonders klein gehalten werden können, die auf solche Mischungsvorgänge zurückzuführen sind.

3. Ergebnisse

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse der Messungen der Austauschenthalpien aller Systeme zusammengefaßt (Tabelle 1 - Tabelle 25, siehe Anhang).

Tabelle 1: Austauschenthalpien des Systems (n-Heptan + 1-Bromoctadecan)/ Vulcan 3G bei 25°C.

Tabelle 2 - Tabelle 6: Austauschenthalpien des Systems (n-Heptan + 1-Decanol)/ Vulcan 3G bei 15, 20, 25, 30 und 35°C.

Tabelle 7 - Tabelle 10: Austauschenthalpien des Systems (n-Heptan + Decansäure)/ Vulcan 3G bei 15, 20, 25 und 30°C.

Tabelle 11: Austauschenthalpien des Systems (n-Heptan + Dodecansäure)/ Vulcan 3G bei 25°C.

Tabelle 12: Austauschenthalpien des Systems (n-Heptan + Tetradecansäure)/ Vulcan 3G bei 25°C.

Tabelle 13: Austauschenthalpien des Systems (n-Heptan + Octadecansäure)/ Vulcan 3G bei 25°C.

Tabelle 14 - Tabelle 15: Austauschenthalpien des Systems (n-Heptan + Decanol/ Decansäure)/ Vulcan 3G bei 25°C (Mengenverhältnisse Alkohol : Säure = 1:1 und 2:1).

Tabelle 16: Austauschenthalpien des Systems (n-Heptan + Tetradecansäure/ Docosan)/ Vulcan 3G bei 25°C (Mengenverhältnis Säure : Alkan = 1:1).

Tabelle 17 - Tabelle 20: Austauschenthalpien des Systems (n-Heptan + Decanol/ Docosan)/ Vulcan 3G bei 25°C (Mengenverhältnisse Alkohol : Alkan = 2:1, 6:1, 10:1 und 12:1).

Tabelle 21: Austauschenthalpien des Systems (n-Heptan + Phenanthren)/ Vulcan 3G bei 25°C.

Tabelle 22 - Tabelle 25: Austauschenthalpien des Systems (n-Heptan + Phenanthren/ Docosan)/ Vulcan 3G bei 25°C (Mengenverhältnisse Phenanthren : Docosan = 2:1, 1:1, 1:2 und 1:3).

4. Auswertung und Diskussion

4.1 Modelle zur Beschreibung der Adsorption aus Lösungen

Die einfachste Gleichung zur Beschreibung von Adsorptionsisothermen bei der Adsorption aus Lösungen entspricht der Gleichgewichtsbedingung für zwei ideale Mischphasen, der adsorbierten Phase und der flüssigen Phase. Bei der statistischen Herleitung[71] geht man von einem Gittermodell aus. Es wird angenommen, daß die adsorbierte Phase aus einer definierten Zahl von gleichen Adsorptionsplätzen besteht und die Moleküle beider Komponenten der Lösung, die etwa gleich groß sein sollen, je einen solchen Platz besetzen. So kann man die Gesamtzahl der Anordnungsmöglichkeiten der Moleküle in beiden Phasen angeben und die Konfigurationsentropie bestimmen. Unter diesen idealen Voraussetzungen ergibt sich für die betrachtete Austauschreaktion

$$(1)^a + (2)^l \rightleftharpoons (1)^l + (2)^a$$

die Gleichgewichtskonstante K_1

$$K_1 = \frac{x_1^l \cdot x_2^a}{x_1^a \cdot x_2^l} \,. \qquad (39)$$

Diese Gleichung läßt sich in Analogie zur Langmuir-Adsorptionsisotherme in folgender Weise schreiben:

$$x_2^a/(1-x_2^a) = K_1 x_2^l/x_1^l$$

$$\theta/(1-\theta) = K_2 p \,.$$

Der Molenbruch der Komponente 2 in der adsorbierten Phase, x_2^a, ist also gleich dem entsprechenden Bedeckungsgrad θ. Zwei wesentliche Voraussetzungen dieses Modells treffen in den meisten Fällen nicht zu: Alle Moleküle sollen gleich groß sein und untereinander die gleichen Wechselwirkungen aufweisen, d.h. beide Phasen sollen sich ideal verhalten. Für den Austausch von Molekülen verschiedener Größe, also

$$r(1)^a + (2)^l \rightleftharpoons r(1)^l + (2)^a$$

folgt aus der klassischen Thermodynamik bei Annahme der Idealität der beiden Phasen die Gleichgewichtskonstante K_3[72]

$$K_3 = \frac{x_1^l}{x_1^a} \cdot \left(\frac{x_2^a}{x_2^l} \right)^{1/r} \quad . \qquad (40)$$

Die Gültigkeit einer solchen Gleichung ist jedoch stark eingeschränkt. Bei Mischungen von Molekülen verschiedener Größe treten zwangsläufig Abweichungen von der Idealität auf, da sich die Größenunterschiede in der Konfigurationsentropie bemerkbar machen. Bei Kettenmolekülen kann man zur Beschreibung der beiden Phasen analog zur Flory-Huggins-Beschreibung von Polymerlösungen vorgehen[72]. Man denkt sich also das größere, gelöste Molekül (Polymer) in Segmente der Größe des Lösungsmittelmoleküls (Monomer) aufgeteilt, die dann jeweils einen Gitterplatz besetzen sollen. Nimmt man an, daß die adsorbierte Phase nur aus einer einzigen Monoschicht besteht, so entspricht den Volumenbrüchen in der adsorbierten Phase der Bruchteil der Oberfläche, der mit Komponente 2 besetzt ist, wenn die Moleküle parallel

zur Oberfläche angeordnet sind. Für athermische Mischungen ergibt sich[72]:

$$K_4 = \frac{\phi_1^1}{\phi_1^a}\left(\frac{\phi_2^a}{\phi_2^1}\right)^{1/r} \quad . \qquad (41)$$

Diese Beziehung gilt nur dann, wenn alle Segmente gleiche Wechselwirkung haben. Dies ist besonders in der adsorbierten Phase oft nicht der Fall, z.B. wenn sich dichtgepackte Monoschichten der Komponente 2 ausbilden können, die untereinander wesentlich höhere Wechselwirkung haben als zu den Lösungsmittelmolekülen. Dann ist es sinnvoll, auch bei Molekülen von sehr ähnlichem chemischem Aufbau wie n-Alkanen verschiedener Länge, die Molekülsegmente in zwei Typen aufzuteilen, und zwar in Segmente ohne und mit verstärkter lateraler Wechselwirkung infolge der Dichtestpackung. Es ergeben sich dann die folgenden Wechselwirkungsenergien ε_{ij} eines Molekülsegmentspaares auf benachbarten Gitterplätzen:

ε_{11}- Wechselwirkungsenergie zweier Monomerer, die an der Oberfläche nicht dicht gepackt sind und daher keine verstärkte Wechselwirkung haben;

ε_{22}- Wechselwirkungsenergie zweier Polymersegmente bei dichter Packung der Kettenmoleküle, die infolge dessen verstärkte laterale Wechselwirkung aufweisen;

ε_{12}- Wechselwirkungsenergie zweier Segmente (Monomer oder Polymer), die nicht dichtgepackt sind.

Man kann die Wechselwirkung zwischen den Segmenten wie bei der Theorie der regulären Lösung mit Hilfe eines Wechselwirkungsparameters α berücksichtigen:

$$\alpha = N_A \cdot z \cdot \left[\varepsilon_{12} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{11} - \varepsilon_{22})\right] .$$

N_A ist die Avogadro-Konstante und z die Zahl der nächsten Nachbarn eines Gitterplatzes (Koordinationszahl). Liegt davon ein Bruchteil l in der gleichen Gitterebene, so ergibt sich unter Annahme einer athermischen flüssigen Phase folgende Beziehung für die Gleichgewichtskonstante[72]

$$K = \frac{\phi_1^l}{\phi_1^a}\left(\frac{\phi_2^a}{\phi_2^l}\right)^{1/r} \cdot \exp\left[\frac{\alpha l}{RT}(1-2\phi_2^a)\right]. \qquad (42)$$

Mit dieser Gleichung kann man Adsorptionsisothermen mit positiver Krümmung im Anfangsbereich beschreiben, wenn der Wechselwirkungsparameter α groß gewählt wird. Für einen bestimmten Wert von $\frac{\alpha l}{RT_{2c}}$ ergibt sich eine senkrechte Wendetangente[73]

$$\frac{\alpha l}{RT_{2c}} = \frac{(1+\sqrt{r})^2}{2rl} .$$

Das Modell impliziert also eine Art Phasentrennung in der adsorbierten Monoschicht unterhalb einer kritischen Temperatur T_{2c}. Qualitativ kann mit diesem Modell auch ein Adsorptionsverhalten beschrieben werden, bei dem neben einer weniger geordneten adsorbierten Phase eine Phase von geordneten adsorbierten Kettenmolekülen vorliegt.
Gleichung 42 ist nicht nach ϕ_2^a oder ϕ_2^l auflösbar. Man muß daher ein numerisches Verfahren zur Darstellung der Funktion anwenden und dann die Parameter α und K durch Anpassung bestimmen[12]. Vereinfacht kann man K auch aus dem Wert des Volumenbruchs der flüssigen Phase an der Stelle ϕ_2^a=0.5, ϕ_2^{l*}, bestimmen:

$$K = \sqrt[r]{\frac{1}{2\phi_2^{1*}}} \cdot 2(1-\phi_2^{1*}). \qquad (43)$$

$\frac{\alpha 1}{RT}$ läßt sich dann mit Hilfe eines anderen Wertepaares berechnen:

$$\frac{\alpha 1}{RT} = \frac{\ln K - \ln(1-\phi_2^1) + \ln(1-\phi_2^a) - \frac{1}{r}\ln\phi_2^a + \frac{1}{r}\ln\phi_2^1}{1-2\phi_2^a}. \qquad (44)$$

Diese Verfahrensweise ist sehr einfach, hat aber den Nachteil, daß der Parameter K nur aus einer Eigenschaft der Isotherme, nämlich dem Wert ϕ_2^{1*} ermittelt wird.

4.2 Flächenbedarf und Bruchteil der gelösten Stoffe an der Oberfläche

Wie schon in Kapitel 1.2 beschrieben, kann die Monoschichtkapazität $n_{2,o}^a$ und daraus der Flächenbedarf pro Mol der gelösten Komponente, $a_{2,o}$, aus experimentellen Daten des Grenzflächenüberschusses ermittelt werden, wenn die spezifische Oberfläche des Adsorbens bekannt ist. Ausgehend von der Schay-Everett-Gleichung[8] erhält man $n_{2,o}^a$ aus der Steigung der Kurve $x_1^1 \cdot x_2^1/n_2^\sigma = f(x_2^1)$. Für kleine Werte von ϕ_2^a ergab sich für die in dieser Arbeit vermessenen Systeme keine Gerade, so daß nur Werte in der Nähe des Plateauwerts der Isotherme zur Bestimmung von $n_{2,o}^a$ herangezogen wurden[74].
Zum Vergleich wurden Werte für den Platzbedarf mit Hilfe

des geometrischen Modells von Groszek[6] ermittelt. Dieses Modell geht davon aus, daß jede Methylengruppe des Alkangerüsts eine Wabe der Graphitbasisfläche (0.054 nm^2) besetzt (Abb.7). Es wurde angenommen, daß die Endgruppen $-CH_3$, -OH und -Br je zwei Waben und die -COOH-Gruppe 3 Waben besetzen.

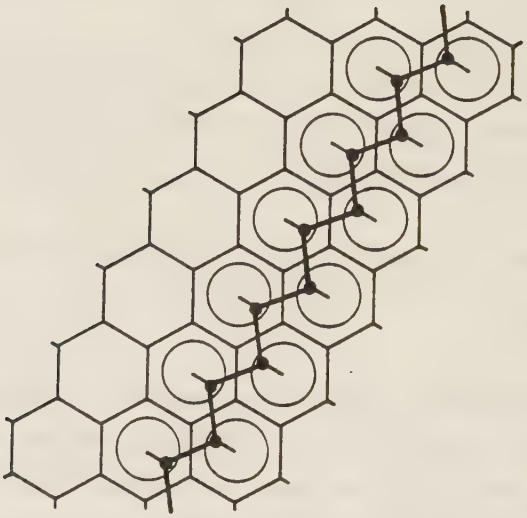

Abb.7 Modell der Anordnung einer Alkankette auf der Graphitbasisfläche nach Groszek[6].

Daneben läßt sich der Platzbedarf auch mit Hilfe von Molekülmodellen abschätzen, wenn man die kristallographischen Daten und die van der Waals-Radien[75] zu Grunde legt. Solche Konturmodelle sind z.B. in Abb.9 dargestellt. Die verschiedenen

Werte von $a_{2,o}$ sind in Tabelle 26 zusammengestellt; für die Carbonsäuren sind zum Vergleich auch Werte von Kipling und Wright[7] angegeben. Für die kürzerkettigen Moleküle wie Decanol ist die Übereinstimmung der verschiedenen Werte sehr gut. Für die längerkettigen Moleküle liefert die Schay-Everett-Gleichung die größten $a_{2,o}$-Werte, während das Groszek-Modell zu den kleinsten Werten führt, da nur eine leichte Stauchung der Kette zur genauen Übereinstimmung mit dem Graphitgitter führt. Trotz dieser Einschränkungen wurden die Werte nach dem Groszek-Modell aus Gründen der Einheitlichkeit zur Berechnung von n_2^a und ϕ_2^a herangezogen. Die im folgenden verwendeten Werte für den Bruchteil der mit Komponente 2 bedeckten Oberfläche sind also als niedrigstmögliche Werte anzusehen. Der zur Berechnung von ϕ_2^a benötigte Faktor r, der angibt, wieviele Moleküle des Lösungsmittels Heptan im Mittel gegen ein Molekül des gelösten Stoffes ausgetauscht werden können, ist ebenfalls in Tabelle 26 aufgeführt. r wurde sowohl aus dem Verhältnis des Flächenbedarfs (nach Groszek[6]) wie auch aus dem Verhältnis der Molvolumina der Flüssigkeiten bei 25°C bestimmt. Letzteres ist möglich auf Grund der Annahme, daß es sich um Mischungen von kettenförmigen Molekülen handelt. Dabei wurden die Volumina der festen Komponenten durch Extrapolation der Daten bei höheren Temperaturen gewonnen[76-78,2]. Wie man bei Gemischen von Kettenmolekülen gleicher Art erwarten sollte, ergibt sich eine vernünftige Übereinstimmung.

Tabelle 26

Flächen pro Molekül der gelösten Substanz 2, $a_{2,o}/N_A$ und Austauschfaktor r für die Adsorption aus Heptan an graphitiertem Kohlenstoff

gelöster Stoff	$(a_{2,o}/N_A)/nm^2$				r	
	Schay-Everett Gleichung	Groszek-Modell[6]	Molekül-Modell	Kipling[7]	V_2^l/V_1^l	$a_{2,o}/a_{1,o}$ (Groszek)
Docosan	1.37	1.26	1.33		2.67	2.67
1-Bromoctodecan	1.19	1.10	1.12		2.31	2.33
1-Decanol	0.68	0.68	0.68		1.30	1.44
Decansäure	-	0.68	0.68	0.69	1.31	1.44
Dodecansäure	0.79	0.79	0.79	0.80	1.57	1.66
Tetradecansäure	0.90	0.89	0.90	0.91	1.77	1.89
Octadecansäure	1.18	1.10	1.12	1.14	2.23	2.33

4.3 Diskussion

4.3.1 Bromoctadecan

In diesem Abschnitt wird das Verhalten eines endständig bromierten n-Alkans mit dem Verhalten eines n-Alkans von ähnlicher Kettenlänge bei der Adsorption aus Lösungen verglichen. Dabei wird besonders Wert auf die Frage gelegt, in wie weit die Bromidgruppe eine von den Alkanen her bekannte Ausbildung einer dichtgepackten, adsorbierten Monoschicht[34] beeinflußt. Ausgehend von der Geometrie der adsorbierten Moleküle sollte sich der Unterschied im Adsorptionsverhalten der beiden Substanzen hauptsächlich auf die unterschiedliche Kettenlänge zurückführen lassen: Die Bromidgruppe hat etwa den gleichen van der Waals-Radius wie die Methylgruppe[75] und nur eine etwas größere Bindungslänge zum Kohlenstoff (C-Br 0.193 nm; C-CH_3 0.154 nm)[75]. Wie das Konturmodell in Abb. 9 zeigt, sollte dies bei parallel zueinander angeordneten Kettenmolekülen nur zu einer geringen sterischen Hinderung in adsorbierten Monoschicht führen.

Abb. 8 zeigt die Adsorptionsisothermen von 1-Bromoctadecan[2] und von Docosan[55] aus verdünnten Lösungen in Heptan an Vulcan 3G bei 25°C. Beide Isothermen zeigen einen ähnlichen, S-förmigen Verlauf, der mit Hilfe von Gleichung 42 recht gut zu beschreiben ist[55,2]. In dieser Abbildung entspricht der Kurvenverlauf Parameterwerten, die mit Gleichung 43 und 44 ermittelt wurden (Tabelle 27).

Der in der Tabelle 27 angegebene Parameter K' hängt mit der Anfangssteigung der Isothermen zusammen. Für sehr kleine

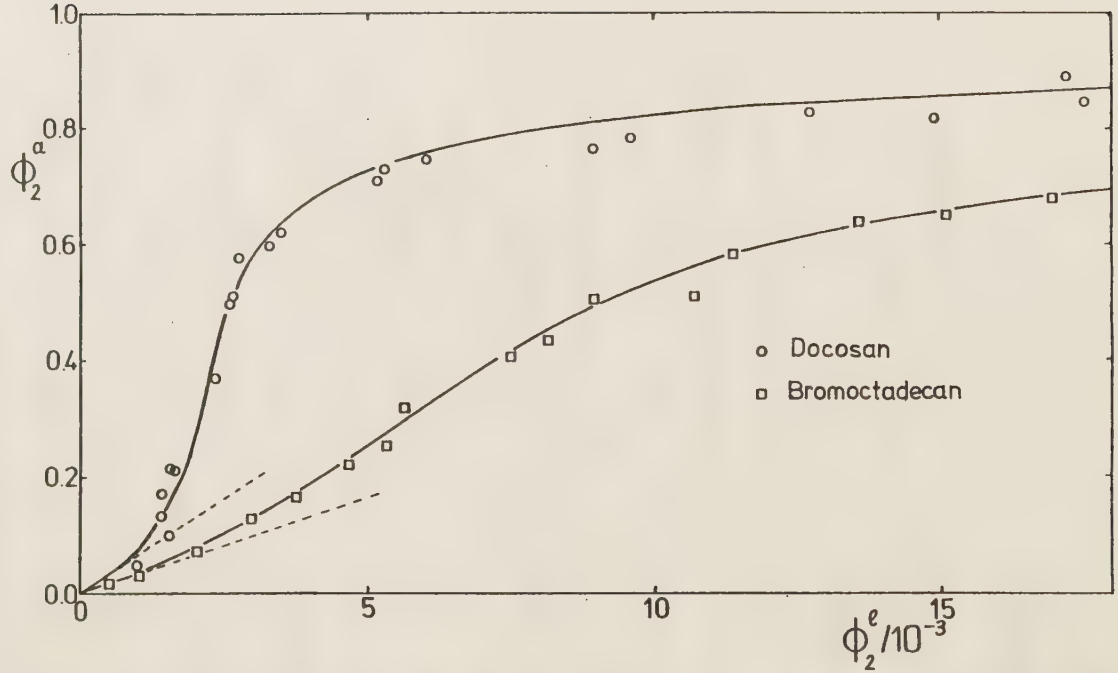

Abb. 8 Adsorptionsisothermen der Systeme (Heptan + 1-Bromoctadecan)/V3G und (Heptan + Docosan)/V3G bei 25°C. Die strichlierten Geraden entsprechen der jeweiligen Konstante K'^r.

Tabelle 27 Parameter r, K und α für Gl.45

gelöster Stoff	r	K	$\frac{\alpha l}{RT}$	K'
Bromoctadecan	2.33	11.0	0.868	4.63
Docosan	2.67	14.3	1.10	4.76

ϕ_2^a- und ϕ_2^l- Werte gilt:

$$\frac{\phi_2^a}{\phi_2^l} = (K')^r \qquad (1-\phi_2^a) \approx 1 \qquad (1-\phi_2^l) \approx 1 \qquad (45)$$

$$K' = \frac{K}{\exp \frac{\alpha l}{RT}}$$

Für beide Substanzen ergeben sich sehr ähnliche K'-Werte. Es ist anzunehmen, daß K' charakteristisch für eine bestimmte Molekülform des gelösten Stoffes ist, so daß für gleiches Lösungsmittel die Anfangssteigung der Isothermen hauptsächlich von r abhängt.

Die Parameterberechnung zeigt, daß α, also die Wechselwirkung zwischen den Molekülsegmenten, mit steigender Kettenlänge zunimmt. Dies macht sich besonders in den Enthalpiemessungen bemerkbar. Abb.9 zeigt die Austauschenthalpieisothermen für die Systeme (Heptan + Bromoctadecan)/V3G und (Heptan + Docosan)/V3G[34] bei 25°C. Der Plateauwert der Isothermen für das kürzerkettige Bromoctadecan liegt niedriger als der für das Docosan, eine Tendenz, die sich auch bei n-Alkanen verschiedener

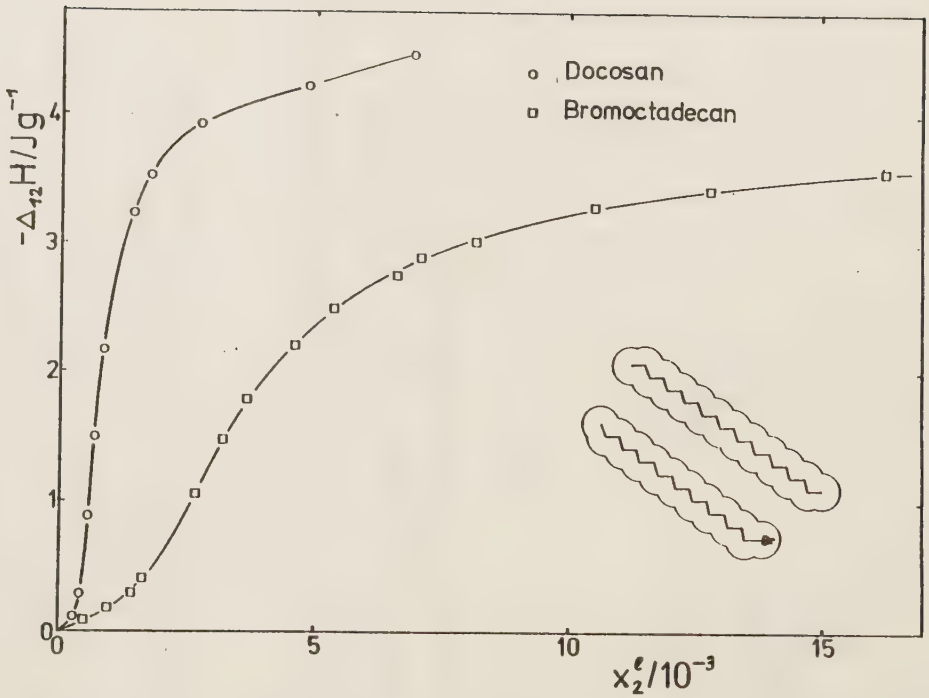

Abb. 9 Austauschenthalpieisothermen der Systeme (Heptan + 1-Bromoctadecan)/V3G und (Heptan + Docosan)/V3G[34] bei 25°C

Kettenlänge zeigt[34]. Abb.10 zeigt die Austauschenthalpie $\Delta_{12}H$ als Funktion von ϕ_2^a. ϕ_2^a wurde aus experimentellen Daten des Grenzflächenüberschusses[12,13,2] mittels Gl.16 berechnet, die dazugehörigen $\Delta_{12}H$-Werte bei gleicher Zusammensetzung der flüssigen Phase wurden aus der interpolierten Enthalpieisotherme ermittelt. Da die Austauschenthalpie mit höherer Genauigkeit bestimmt werden kann als ϕ_2^a, zeigt die Streuung der Werte in Abb.10 die Ungenauigkeit einer solchen Auftragung, die im Bereich der Wendepunkte der zugrundeliegenden Isothermen besonders groß ist. Aus der Extrapolation der Funktion $\Delta_{12}H=f(\phi_2^a)$ auf $\phi_2^a=1$ läßt sich die integrale Austauschenthalpie pro Mol bzw. pro Mol Segmente (ein Segment hat den Platzbedarf eines Lösungsmittelmoleküls) einer kompletten Monoschicht der Komponente 2 ($\Delta_{12}H_m$ bzw. $\Delta_{12}H_m/r$) ermitteln:

$$\frac{\Delta_{12}H_o}{n^a_{2,o}} = \Delta_{12}H_m \,. \qquad (46)$$

Die Enthalpiewerte für Bromoctadecan und verschiedene n-Alkane[34] sind in Tabelle 28 zusammengefaßt.

Tabelle 28 Austauschenthalpiewerte für Substanzen verschiedener Kettenlänge

gelöster Stoff	Kettenlänge (C-Zahl)	r	$-\Delta_{12}H_m$/kJmol^{-1}	$-(\Delta_{12}H_m/r)$/kJmol^{-1}
Bromoctadecan	19	2.33	45	19.3
Docosan	22	2.67	57	21.3
Octacosan	28	3.33	82	24.6
Dotriacontan	32	3.77	105	27.8

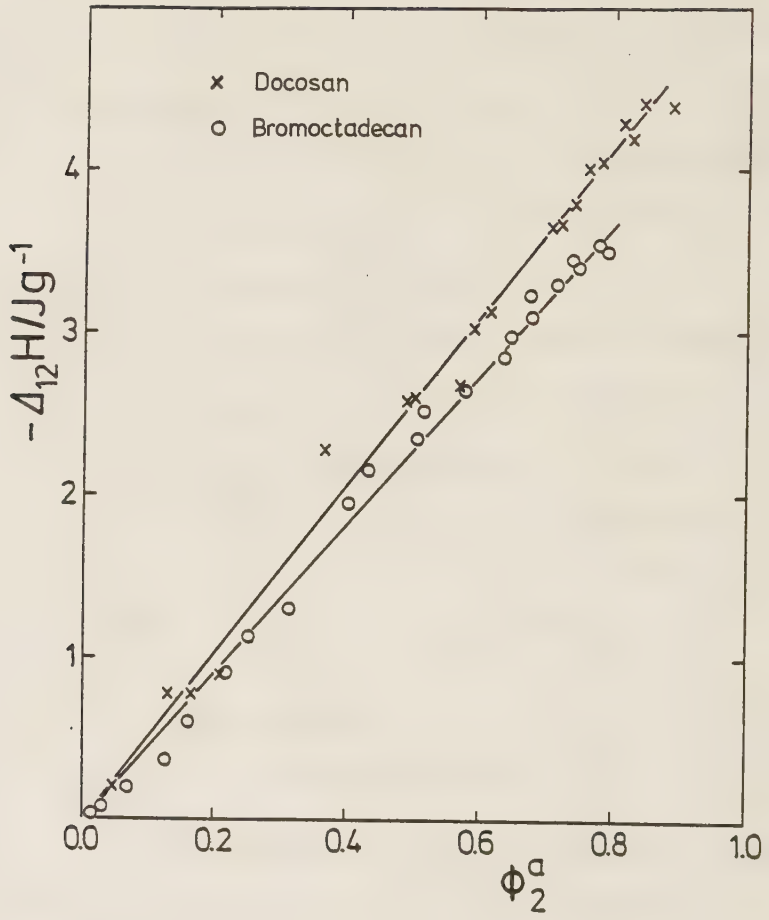

Abb. 10 Austauschenthalpie $\Delta_{12}H$ als Funktion des Bedeckungsgrades ϕ_2^a für die Systeme (Heptan + 1-Bromoctadecan)/V3G und (Heptan + Docosan)/V3G bei 25°C

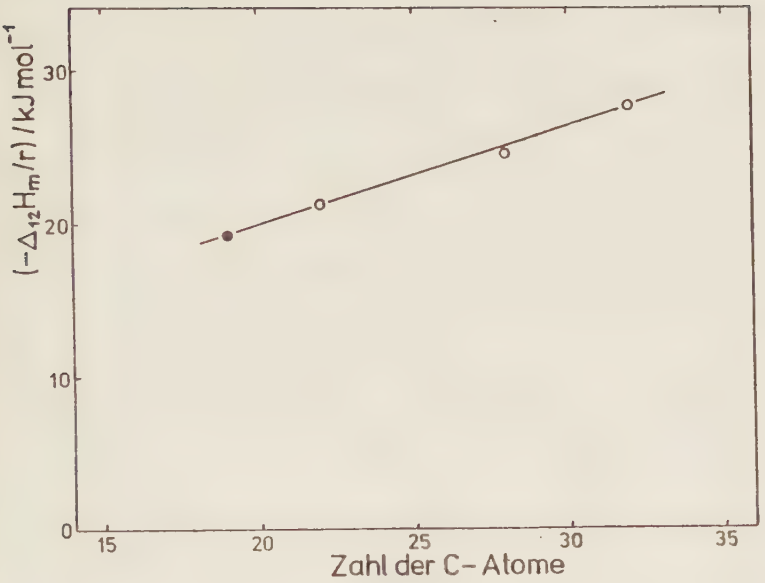

Abb. 11 Integrale Austauschenthalpie pro Mol „Segmente" einer kompletten Monoschicht der Komponente 2, $\Delta_{12}H_m/r$, als Funktion der Kettenlänge, für 1-Bromoctadecan (≙ C 19), Docosan (C 22), Octacosan (C 28) und Dotriacontan (C 32) bei 25°C.

Abb. 11 zeigt, daß die integrale Austauschenthalpie pro Mol „Segmente" einer kompletten Monoschicht der Komponente 2 eine lineare Funktion der Kettenlänge ist. Es zeigt sich, daß sich das Bromoctadecan gut in die Reihe der n-Alkane einfügen läßt. Dies unterstützt wieder die Annahme, daß die Bromidgruppe praktisch keinen Einfluß auf die Packung der Kettenmoleküle an der Oberfläche hat.

Wie Abb. 10 zeigt, ergibt sich innerhalb der Meßgenauigkeit für Bromoctadecan und Docosan eine lineare Abhängigkeit von $\Delta_{12}H$ mit ϕ_2^a, d.h. die differentielle Austauschenthalpie $\Delta_{12}H_2$ ist bei 25°C unabhängig vom Bedeckungsgrad. Dieses Verhalten kann man - wie schon bei den n-Alkanen[54] mit einer Phasentrennung in der adsorbierten Monoschicht bei einer bestimmten Zusammensetzung der flüssigen Phase erklären. Eine schematische Darstellung der Isothermen $\phi_2^a = f(x_2^1)$ für diesen Fall zeigt Abb. 12.

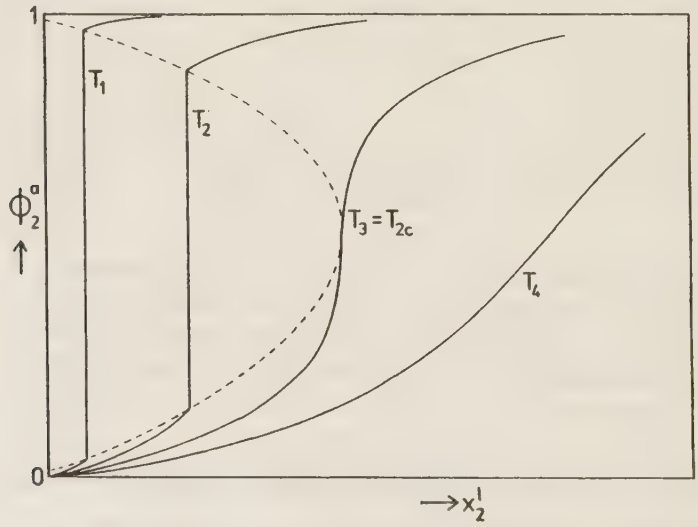

Abb. 12 Schematische Darstellung der Isothermen für den Fall einer Phasentrennung in der adsobierten Monoschicht ($T_1 << T_2 < T_3 < T_4$).

Ein solcher Verlauf der Isothermen ist zu erwarten, wenn unterhalb einer bestimmten Temperatur T_{2c} an der Oberfläche ein Gleichgewicht zwischen einer dichtgepackten, zweidimensio-

nalen Phase A und einer weniger dichtgepackten Phase B existiert, während oberhalb von T_{2c} der Übergang von B nach A kontinuierlich ist. Stehen bestimmte Mengen der beiden Phasen bei einer Temperatur $T<T_{2c}$ im Gleichgewicht, und tauscht man nun weiteres Lösungsmittel gegen gelösten Stoff aus, so ändert sich zwar ϕ_2^a, nicht aber die Zusammensetzung der beiden Monoschichtphasen. Die differentielle molare Austauschenthalpie sollte im Bereich der Koexistenz der beiden Grenzflächenphasen daher unabhängig von ϕ_2^a sein. Da dies beim Bromoctadecan praktisch im gesamten Bereich der Fall ist, ist anzunehmen, daß sich schon bei sehr kleinen Gleichgewichtskonzentrationen x_2^1 eine dichtgepackte Grenzflächenphase aus nahezu reinem Bromoctadecan ausbildet. Wie in vieler Hinsicht ähnelt das Bromoctadecan dem Docosan, das bei 25°C das entsprechende Verhalten zeigt[34].

4.3.2 Decanol

Das System Heptan + Decanol/V3G zeigt ein Adsorptionsverhalten[2], das im Prinzip dem der Systeme mit langkettigen Alkanen ähnelt. Die Anfangssteigung der Isothermen ist jedoch wesentlich geringer und der stufenförmige Kurvenverlauf ist besonders bei tiefen Temperaturen stärker ausgeprägt (s. auch Abb.19). Die geringe Anfangssteigung läßt sich aus der kurzen Kettenlänge des monomeren Decanols erklären (r=1.44), jedoch sollten die mit steigender Konzentration der flüssigen Phase und in der adsorbierten Monoschicht auftretenden Assoziate den An-

stieg stark beeinflussen. Es gibt verschiedene Modelle für die Assoziation von n-Alkanolen in n-Alkanen. Das Kretschmer-Wiebe Modell geht davon aus, das alle möglichen linearen „Polymeren" vorliegen können und daß man die Bildung dieser Polymeren mit einer einzigen Gleichgewichtskonstante beschreiben kann[79]. Ein einfacheres Modell geht davon aus, daß nur ein einziges Polymeres (Tetrameres)[80, 81] existiert. Andere berücksichtigen, daß auch eine Verzweigung der Polymeren auftreten kann, wenn mehr als eine Wasserstoffbrücke zu einem Sauerstoffatom ausgebildet wird[82]. Daneben kann auch die Bildung zyklischer Assoziate einbezogen werden, wie bei dem Modell, das im folgenden verwendet werden soll, da es speziell für das System Heptan/Decanol Parameter liefert[83]. Es stammt aus einem neueren Übersichtsartikel, der sich auf eine große Anzahl experimenteller Daten, wie IR, NMR und Exzeßenthalpiemessungen so wie Messungen von Dielektrizitätskonstanten stützt. Nach Ansicht des Autors sollen die kleinsten über H-Brücken verknüpften Assoziate Tetramere sein und zwar soll die zyklische und lineare Form in konstantem Verhältnis 1 vorliegen. Die Bildung der Tetramere A_4 aus Monomeren A_1 wird durch eine Konstante E_4 beschrieben:

$$4A_1 \rightleftharpoons A_4 \qquad E_4 = \frac{c_4}{c_1^4} .$$

Höhere Assoziate sollen durch Addition weiterer Monomere zu Tetrameren beliebiger Form entstehen, wobei alle aufeinanderfolgenden Additionen mittels einer Gleichgewichtskonstanten E beschrieben werden können:

$$A_j + A_1 \rightleftharpoons A_{j+1} \qquad E = \frac{c_{j+1}}{c_j \cdot c_1} \qquad j \geqslant 4 \ .$$

Für die Gesamtkonzentration c ergibt sich damit:

$$c = c_1 + \sum_{j=4}^{\infty} jE_4 c_1^4 (Ec_1)^{j-4} \ .$$

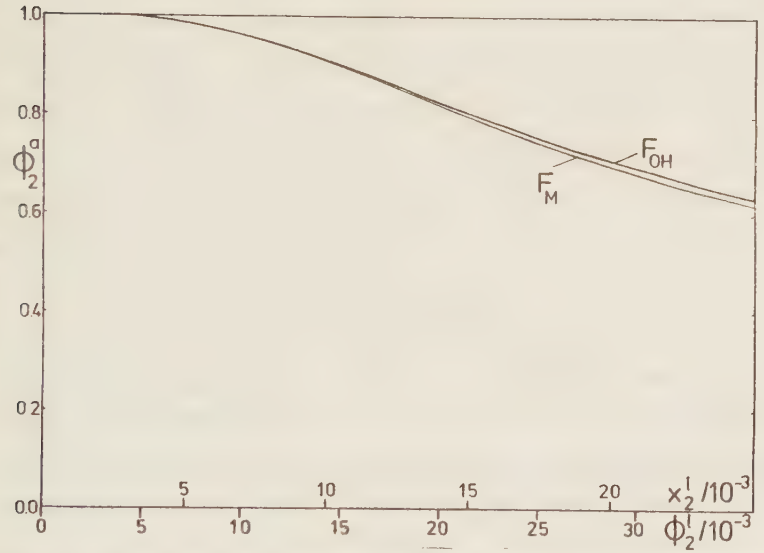

Abb. 13 Bruchteil der Monomeren, F_M und Bruchteil der freien OH-Gruppen des Systems Heptan + Decanol als Funktion des Molenbruches des Decanols, x_2^1, bzw. des Volumenbruches Φ_2^1 [83].

Abb. 13 zeigt den Bruchteil der Monomere, F_M bzw. den Bruchteil der freien OH-Gruppen, F_{OH} mit den für das System Decanol/Heptan bei 30°C angegebenen Assoziationskonstanten E ($E_4 = 2.8 \cdot 10^7$, E=165, $1 = \frac{K^3}{K_4} = 0.16$, $c = x/(10 - 3x)$, relative Decanolkonzentration).

$$F_M = \frac{c_1}{c} \ , \qquad F_{OH} = \sum 1_i c_i / c \ .$$

Bei sehr kleinen Konzentrationen ($\phi_2^1 < 3 \cdot 10^{-3}$) liegen praktisch nur Monomere vor, d.h. in diesem Bereich sollte die Adsorptionsisotherme nur von den Monomeren bestimmt sein.

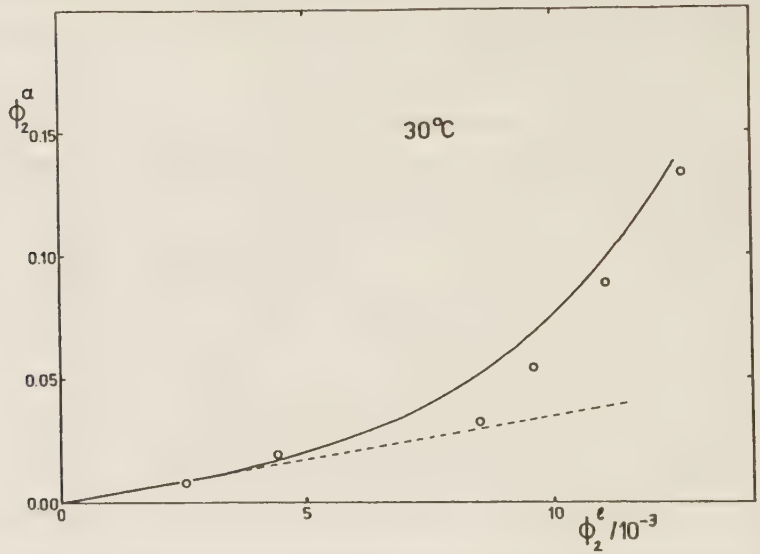

Abb. 14 Berechnung des Anfangsbereichs der Isothermen des Systems (Heptan + Decanol) /V3G bei 30°C auf Grund eines Assoziationsmodells[83] (K'=2.39; r=1.44 bzw. 5.76). Die eingezeichneten Kreise sind Meßpunkte[13], die strichlierte Gerade gibt die Anfangssteigung der Adsorptionsisotherme für Monomere wieder.

In Abb.14 ist die aus den experimentellen Daten (Kreise[13]) ermittelte, lineare Anfangssteigung für die Adsorption von Monomeren (r=1.44) strichliert eingezeichnet, nach Gleichung 45 ergibt sich K'=2.39. Die durchgezogene Kurve zeigt, wie sich ein wachsender Anteil von Tetrameren (r=5.76) im Gültigkeitsbereich von Gl.45 auf die Steigung der Adsorptionsisotherme auswirken sollte. Höhere Assoziate wurden wegen ihres

sehr geringen Anteils in diesem Bereich vernachlässigt. Bei dieser Rechnung wurde angenommen, daß sich die Adsorption von Monomeren und Tetrameren bei kleinen Bedeckungsgraden ϕ_2^a additiv verhält und daß K' für alle Assoziate gleich ist:

$$\phi_2^a = \phi_2^1 \left((K')^{1.44} \cdot F_{OH} + (K')^{5.76} \cdot (1-F_{OH})\right). \qquad (47)$$

Infolge des Assoziationsgleichgewichtes in der Lösung wäre zur Beschreibung des Adsorptionsverhaltens grundsätzlich der Formalismus für die Adsorption mehrerer Komponenten verschiedener Kettenlängen aus der Lösung anzuwenden. Hinzu kommt, daß auch in der adsorbierten Phase eine starke Assoziation des Alkohols auftreten kann, ähnlich wie sie auch im festen Zustand vorliegt. Eine mögliche Anordnung der Decanolmoleküle in der adsorbierten Monoschicht, wie sie von Findenegg[65] für die Adsorption von reinem Decanol an graphitiertem Ruß unterhalb von 52°C vorgeschlagen wurde, ist in Abb.15 angegeben: Die Wasserstoffbrücken sind kettenförmig angeordnet (punktiert eingezeichnet) und die Alkanketten liegen parallel zueinander.

Abb. 15 Modell der Anordnung von Decanolmolekülen auf der Graphitoberfläche in einer geordneten Monoschicht. Die O-H···O-Bindungen sind punktiert eingezeichnet.

Ausgehend von dem oben erwähnten Assoziationsmodell sollten also folgende Austauschreaktionen zwischen flüssiger und adsorbierter Phase möglich sein, wobei einschränkend nur Tetramere berücksichtigt wurden.

		$\Delta\nu_{O\cdots H}$
(1)	$A^l_1 \rightleftharpoons A^a_1$	0
(2)	$A^l_{4,k} \rightleftharpoons A^a_{4,k}$	0
(3)	$A^l_{4,o} \rightleftharpoons A^a_{4,o}$	0
(4)	$A^l_1 + A^a_p \rightleftharpoons A^a_{p+1}$	1
(5)	$A^l_{4,k} + A^a_p \rightleftharpoons A^a_{p+4}$	1/4
(6)	$A^l_{4,o} + A^a_p \rightleftharpoons A^a_{p+4}$	0

Die Indices k und o stehen dabei für die offene bzw. zyklische Form des Tetrameren. Der Index p bezieht sich auf die Moleküle in der dichtgepackten, adsorbierten Phase. Das Lösungsmittel ist der Übersichtlichkeit wegen weggelassen. $\Delta\nu_{O\cdots H}$ gibt die Zahl der bei der Reaktion pro Monomereinheit geschlossenen Wasserstoffbrücken an.

Der Austausch isoliert adsorbierter Decanolmoleküle (Reaktion (1)-(3)) ist energetisch weniger günstig als ein Austausch von Molekülen, die in wasserstoffbrückengebundene, dichtgepackten Bereiche eingebaut werden (Reaktion (4)-(6)). Reaktion (4) sollte eine besonders hohe Austauschenthalpie haben, da pro Monomereinheit eine Wasserstoffbrücke geschlossen wird ($\sim$-23 kJmol^{-1} [83]). Die Reaktionen (5) und (6) sind wegen des Austauschs größerer Molekülassoziate begünstigt. Die kalorimetrischen Messungen bestätigen, daß verschiedene

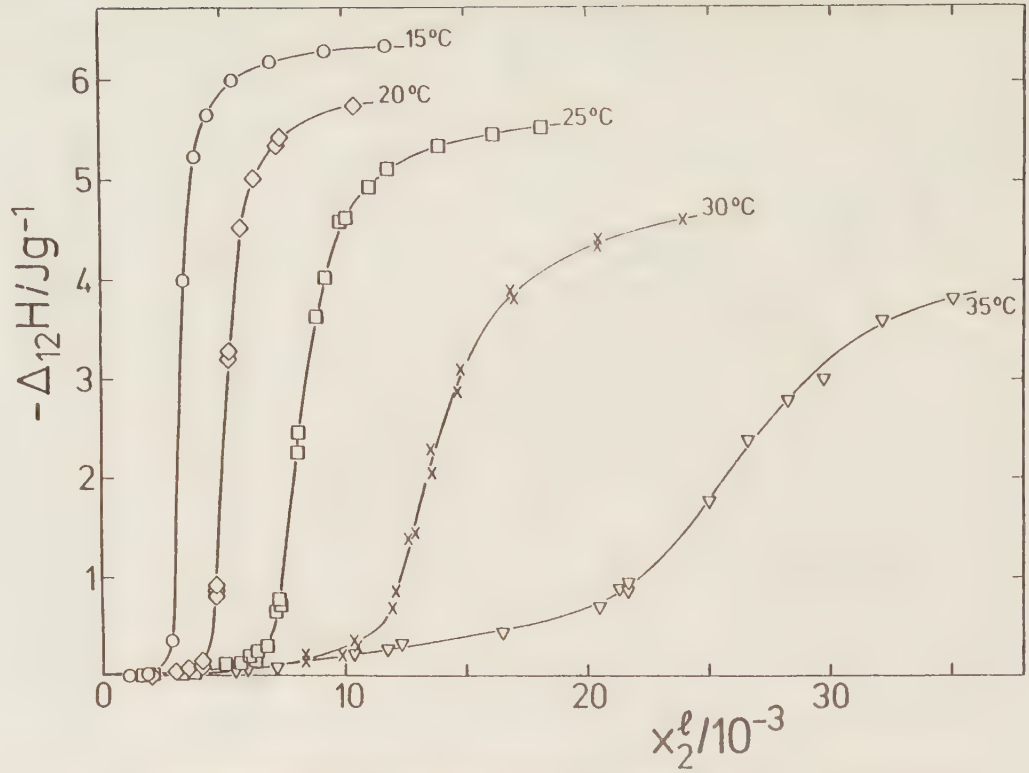

Abb. 16 Austauschenthalpieisothermen des Systems (Heptan + Decanol)/V3G

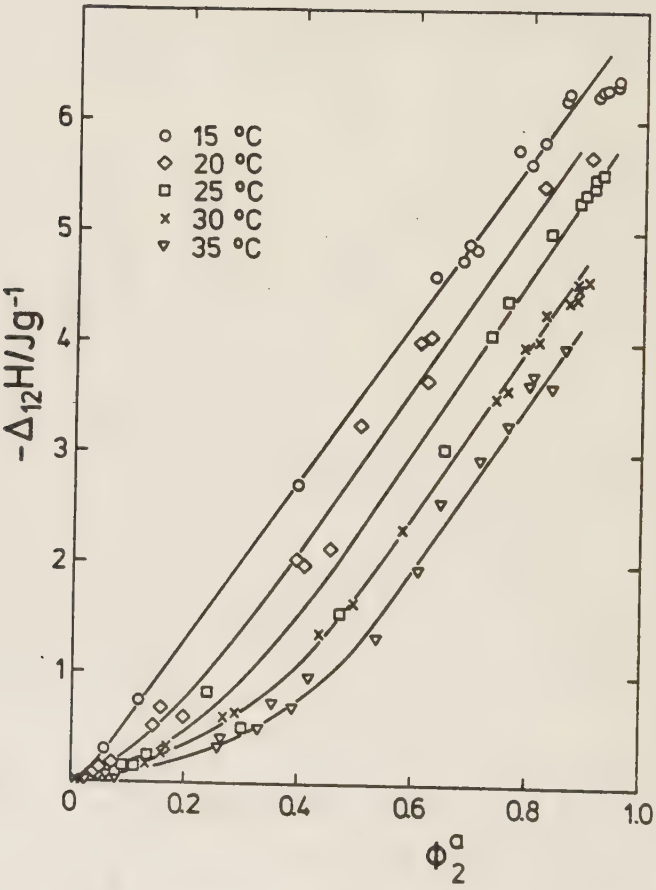

Abb. 17 Austauschenthalpie $\Delta_{12}H$ als Funktion von ϕ_2^a für das System (Heptan + Decanol)/V3G

Austauschreaktionen stattfinden. Abb.16 zeigt die Austauschenthalpieisothermen des Systeme (Heptan + Decanol)/V3G bei fünf verschiedenen Temperaturen zwischen 15 und 35°C, Abb.17 zeigt die Abhängigkeit von $\Delta_{12}H$ vom Bedeckungsgrad ϕ_2^a. Bei 15°C ist der Plateauwert der Isothermen am höchsten, der nahezu vertikale Anstieg der Isothermen weist auf die Ausbildung einer dichtgepackten Monoschicht aus nahezu reinem Decanol hin. Dies wird dadurch bestätigt, daß $\Delta_{12}H$ linear abhängig von ϕ_2^a ist. Die differentielle molare Austauschenthalpie $\Delta_{12}H_2$, die sich aus der Steigung einer Auftragung von $\Delta_{12}H$ gegen ϕ_2^a ergibt, hat einen konstanten, stark negativen Wert (-43±2 kJmol^{-1}, Tabelle 29), d.h. hier sollte im wesentlichen nur ein Austauschvorgang vorliegen: Monomeres Decanol aus der flüssigen Phase wird in eine

Tabelle 29 Differentielle molare Austauschenthalpie bei verschiedenen Bedeckungsgraden für das System (Heptan + Decanol)/V3G

	$-\Delta_{12}H_2$/kJmol^{-1}				
T/°C	$\phi_2^a \to 0$	ϕ_2^a=0.2	ϕ_2^a=0.4	ϕ_2^a=0.6	ϕ_2^a=0.8
15	-	43±5	43±5	43±5	43±5
20	8±3	33±5	44±5	46±5	46±3
25	8±1	22±2	39±5	46±5	46±3
30	8±1	16±2	31±5	46±5	46±3
35	8±1	10±1	23±3	46±5	46±3

wasserstoffbrückengebundene, dichtgepackte adsorbierte Phase eingebaut (Reaktion (4)). Bei den höheren Temperaturen sind offensichtlich andere Austauschvorgänge in den verschiedenen Bereichen von ϕ_2^a möglich. Die differentielle molare Austauschenthalpie ist bei geringen Bedeckungsgraden wesentlich kleiner als bei höheren Bedeckungsgraden. Bei kleinen ϕ_2^a-Werten sollten die Reaktionen (1)-(3) die wichtigste Rolle spielen, da die Adsorption von isoliert adsorbierten Monomeren, offenen und zyklischen Tetrameren wegen der fehlenden lateralen Wechselwirkung und der fehlenden Möglichkeit, Wasserstoffbrücken neu auszubilden, nur kleine negative Enthalpiebeiträge liefert. Dem entspricht auch die Tatsache, daß der Wert von $\Delta_{12}H_2$ im Anfangsbereich nahezu temperaturunabhängig ist (s. Tabelle 29). Bei höheren Bedeckungsgraden gewinnen die Reaktionen (4)-(6) an Bedeutung, was sich in steigenden Werten von $\Delta_{12}H_2$ bemerkbar macht. An Hand der vorliegenden Ergebnisse ist allerdings nicht genau zu klären, welche dieser drei Reaktionen in welchem Bereich von ϕ_2^a ablaufen. Allgemein läßt sich aus den von 15 nach 35°C hin abnehmenden Beträgen von $\Delta_{12}H$ bei x_2^l=const. folgern, daß diejenigen Reaktionen, an denen die höheren Assoziate beteiligt sind, mit steigender Temperatur an Bedeutung gewinnen. Eine Extrapolation von $\Delta_{12}H$ auf ϕ_2^a=1, um so die integrale Austauschenthalpie für eine komplette Monoschicht zu erhalten, ist bei diesem System nicht sinnvoll. Wie die Messungen des Grenzflächenpberschusses zeigen[2] , ist zwar schon bei sehr kleinen Gleichgewichtsmolenbrüchen x_2^l eine nahezu komplette Monoschicht aus Decanolmolekülen erreicht, der genaue Wert

von $\Delta_{12}H_m$ für $\phi_2^a=1$ kann jedoch nicht ermittelt werden. Der genaue x_2^l-Wert wäre für eine Extrapolation nicht von Bedeutung, sofern sich die flüssige Phase athermisch verhielte, wie es z.B. im Meßbereich des Systems (Heptan + Bromoctadecan)/ V3G näherungsweise der Fall ist. Lösungen von Decanol in Heptan verhalten sich jedoch schon bei kleinen Alkoholkonzentrationen nicht athermisch, da die Assoziation in der flüssigen Phase mit hohen Enthalpieänderungen verbunden ist. Ein Austausch einer Monoschicht Heptan gegen Decanol bei sehr kleinen Molenbrüchen x_2^l würde also zu einem wesentlich größeren,

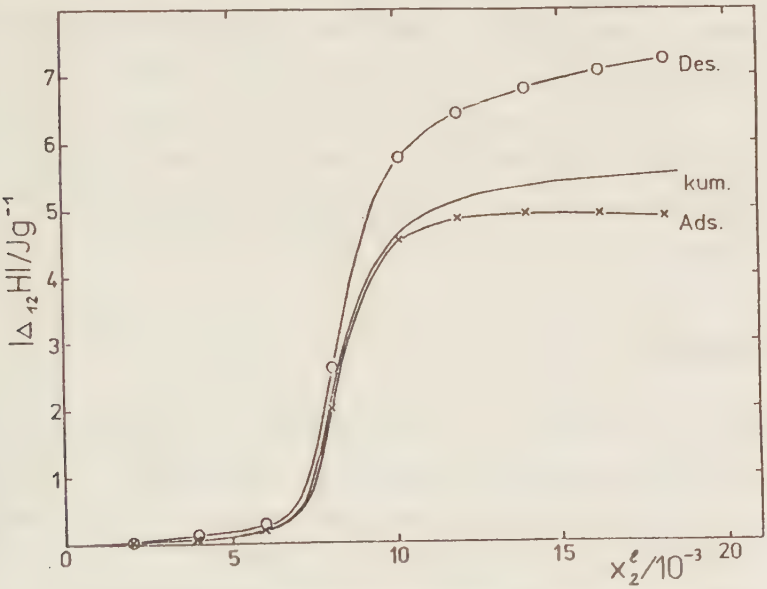

Abb.18 Messung der Austauschenthalpie $\Delta_{12}H$ als Funktion von x_2^l mit verschiedenen Methoden: Adsorption und Desorption des Decanols in einem Schritt und kumulative Adsorption des Decanols bei 25°C. Es sind die Beträge von $\Delta_{12}H$ angegeben.

negativen Enthalpiewert führen als bei einem hohen Gleichgewichtsmolenbruch x_2^1. Dies zeigt sich z.B. auch bei den Unterschieden der $\Delta_{12}H$-Werte bei der kumulativen Messung und bei der Messung der Austauschenthalpie in einem Schritt (Abb. 18), wobei sowohl vom reinen Lösungsmittel ausgegangen wurde, wie auch von der Endkonzentration x_2^1 zu reinem Lösungsmittel (Desorption). Hier macht sich stark bemerkbar, daß sich nicht nur der Zustand der adsorbierten Phase ändert, sondern auch der der flüssigen Phase. Am Beispiel des Systems (Heptan + Decanol)/V3G zeigen sich also deutlich die Schwächen der Durchflußkalorimetrie. Die in diesem Fall notwendige Zuordnung zu einer bestimmten Menge der flüssigen Phase ist wie in Kapitel 1.3 beschrieben bei den Messungen nicht möglich, so daß die gemessene Austauschenthalpie von der Art der Versuchsführung abhängt und so nicht mehr als eindeutig definierbare Größe anzusehen ist.

4.3.3 Decansäure

In diesem Abschnitt soll das Adsorptionsverhalten der Decansäure bei der Adsorption aus Heptan an graphitiertem Ruß beschrieben werden. Decanol und Decansäure sind von ähnlicher Größe und verdrängen in einer adsorbierten Monoschicht je etwa 1.4 Heptanmoleküle. In Lösung bilden beide Substanzen über Wasserstoffbrücken Assoziate aus, wobei die Carbonsäuren in unpolaren Lösungsmitteln fast vollständig als zyklische Dimere vorliegen[84,85]. Schon aus Messungen der Überschußmengen ist bekannt[74], daß das Adsorptionsverhalten

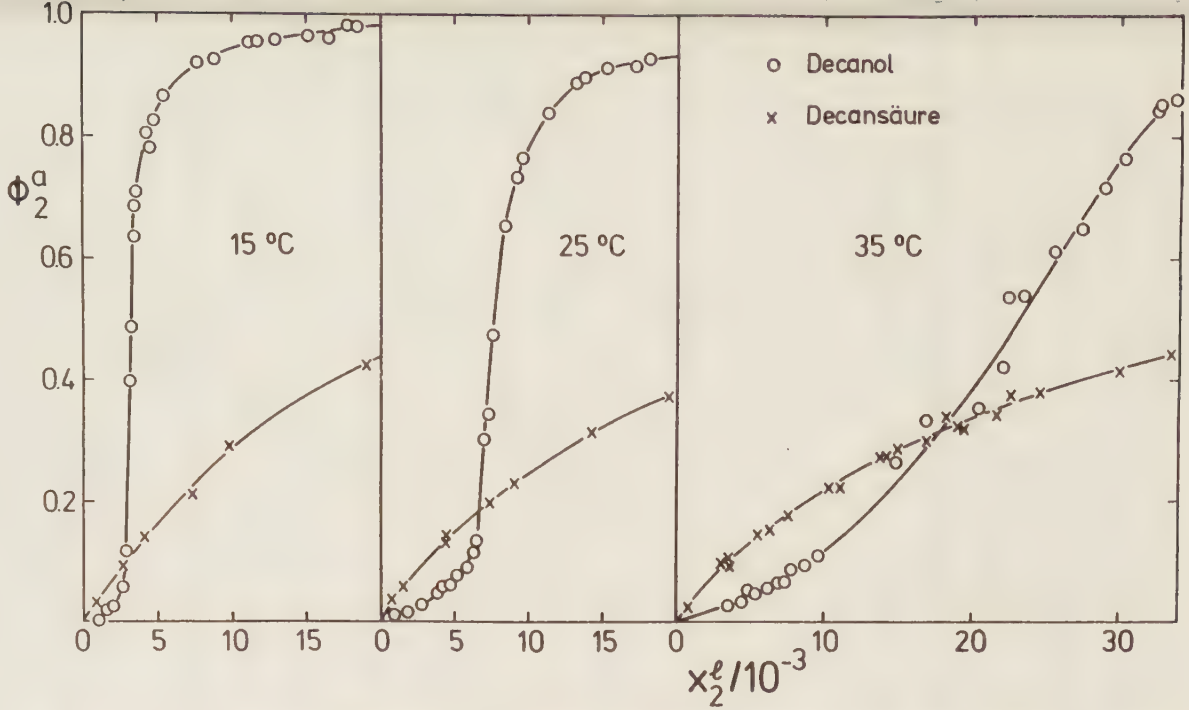

Abb. 19 Adsorptionsisothermen der Systeme (Heptan + Decanol)/V3G und (Heptan + Decansäure)/V3G bei 15, 25 und 35°C[74]

der beiden Substanzen sehr unterschiedlich ist. Wie Abb.19 zeigt, weisen die Isothermen einen stark von einander abweichenden Verlauf auf. Die größere Anfangssteigung der Säureisothermen weist darauf hin, daß in diesem System bei der Austauschreaktion größere Einheiten (Dimere) aus der Lösung in die adsorbierte Schicht übergehen als beim Decanol, welches in stark verdünnter Lösung praktisch nur in monomerer Form vorliegt.

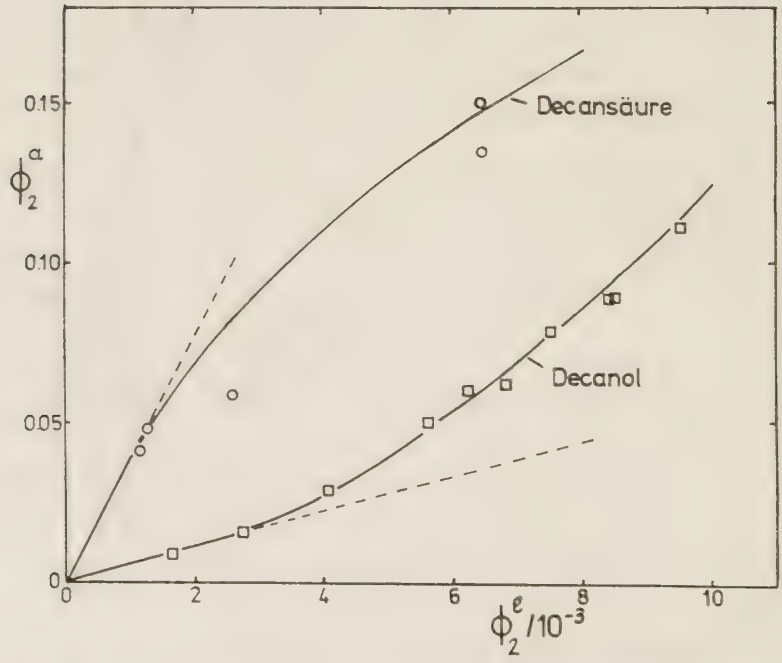

Abb. 20 Anfangssteigung der Adsorptionsisothermen des Decanols und der Decansäure aus Heptanlösungen an V3G bei 25°C. Die zur Berechnung von K' zu Grunde gelegten Geraden sind strichliert eingetragen.

In Abb.20 werden die Anfangssteigungen der beiden Isothermen bei 25°C verglichen. Legt man die Werte r=1.44 für Decanol/Heptan und r=2.88 für Decansäuredimeres/Heptan zugrunde, so ergeben sich auf Grund der experimentellen Anfangssteigung ϕ_2^a/ϕ_2^l vergleichbare K' Werte (K'=3.26(Decanol) und K'=3.43 (Decansäure)), wie es für ähnliche Substanzen unterschiedlicher Kettenlänge auf Grund von Gl.45 zu erwarten ist. Die Isothermenform der Decansäure (Langmuir-Typ), die typisch ist für eine Adsorption mit nur geringer lateraler Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle, zeigt,daß zumindest bei geringen Bedeckungsgraden ($\phi_2^a < 0.4$) keine dichtgepackten Bereiche aus Säuredimeren vorliegen. Dies wird durch die kalorimetrischen Messungen bestätigt. Abb.21 zeigt die integrale Austauschenthalpie $\Delta_{12}H$ als Funktion von x_2^l. Die Isothermen weisen im Anfangsbereich ebenfalls langmuirartiges Verhalten auf. Die differentielle molare Austauschenthalpie, die man aus der Steigung von $\Delta_{12}H=f(\phi_2^a)$ (Abb. 22) erhält, hat einen relativ niedrigen und über einen größeren Bereich von ϕ_2^a konstanten Wert, der kaum von der Temperatur abhängt (s. Tabelle 30). Erst bei höheren Bedeckungsgraden der Oberfläche mit Decansäure und bei niedrigen Temperaturen (15°C und 20°C) steigt $\Delta_{12}H_2$ stark an; dieses Verhalten entspricht der 2.Stufe in der Austauschenthalpieisothermen (Abb.21) Dieser Anstieg von $\Delta_{12}H_2$ muß einer dichteren Packung der Decansäuremoleküle an der Oberfläche zugeschrieben werden, da nur eine in diesem Bereich stark ansteigende laterale Wechselwirkung die pro Säuremolekül freiwerdende Austausch-

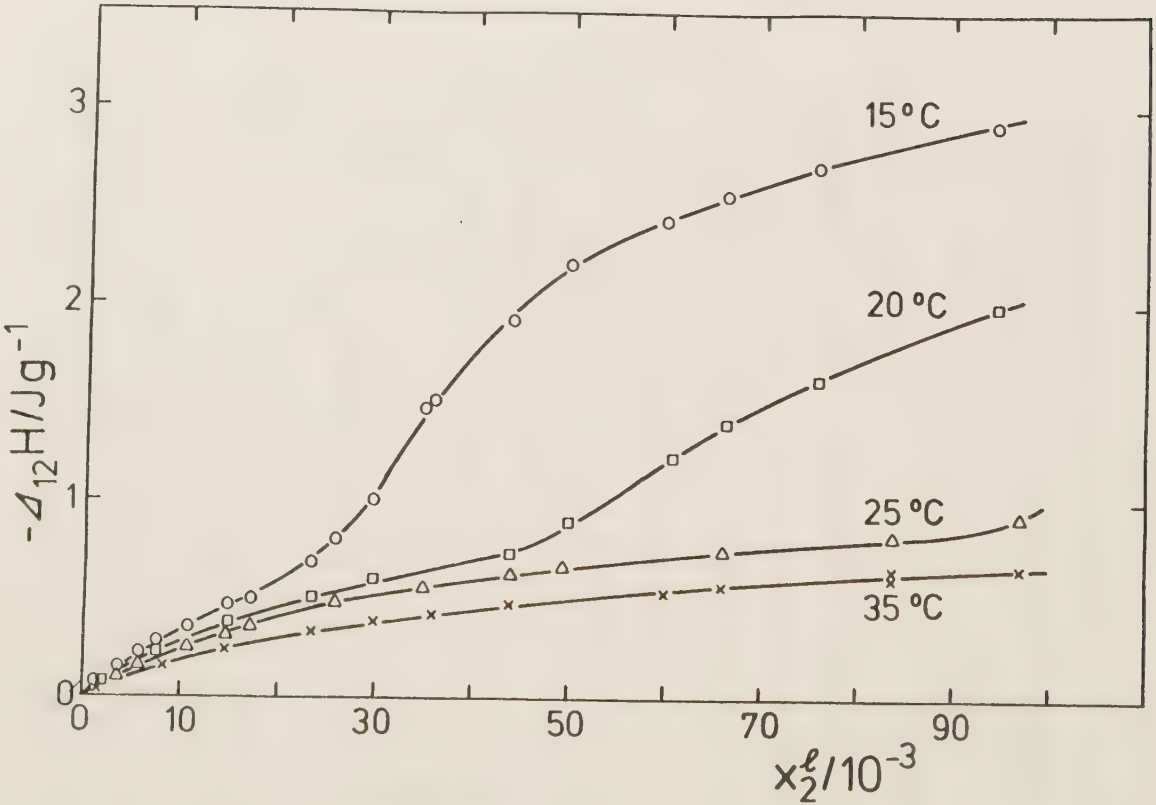

Abb. 21 Austauschenthalpieisothermen des Systems (Heptan + Decansäure)/V3G

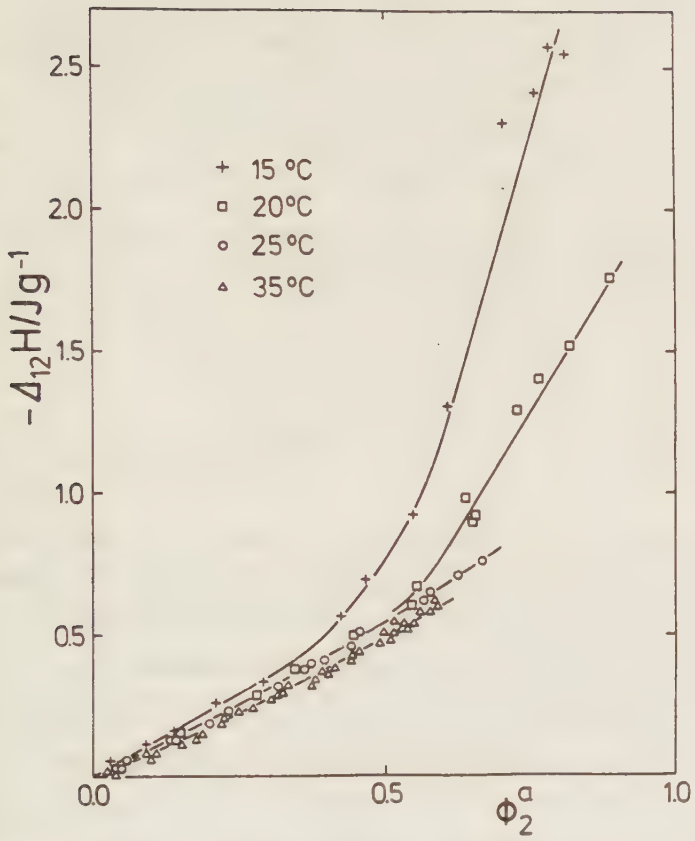

Abb. 22 Austauschenthalpie $\Delta_{12}H$ als Funktion von ϕ_2^a für das System (Heptan + Decansäure)/V3G

enthalpie stark ansteigen lassen kann. Hinweise auf eine dichte Packung wurden auch bei der Adsorption der reinen Decansäure an graphitiertem Ruß bei Temperaturen knapp oberhalb des Schmelzpunktes gefunden [66] . Eine mögliche Anordnung der Säuredimeren in der dicht gepackten Monoschicht ist in

Tabelle 30 Differentielle molare Austauschenthalpie $\Delta_{12}H_2$ für das System (Heptan + Decansäure)/V3G bei verschiedenen Bedeckungsgraden ϕ_2^a

	$-\Delta_{12}H_2/k\,Jmol^{-1}$		
T/°C	$\phi_2^a \to 0$	$\phi_2^a = 0.3$	$\phi_2^a = 0.6$
15	6.7±0.3	7.8±0.3	42±3
20	6.0±0.3	6.0±0.3	20±3
25	5.8±0.3	5.8±0.3	8.0±0.3
35	5.5±0.3	5.5±0.3	7.5±0.3

Abb. 23 skizziert. Der Platzbedarf der flach an der Oberfläche angeordneten Moleküle ergibt sich dabei aus den Bindungslängen, Bindungswinkeln und den van der Waals-Radien[75], die Wasserstoffbrückenbindungen sind punktiert eingezeichnet. Eine entsprechende Anordnung wurde bereits von Kipling und Wright[10] für die Adsorption von Stearinsäure aus unpolaren Lösungsmitteln an graphitiertem Ruß vorgeschlagen. Diese Anordnung der Decansäure ist energetisch weniger günstig als die

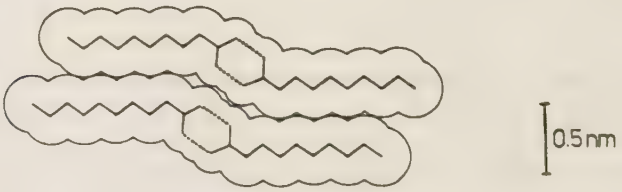

Abb. 23 Modell der Anordnung von Decansäuremolekülen auf der Graphitoberfläche in einer dichtgepackten Monoschicht. Die O-H···O Bindungen sind punktiert eingezeichnet.

entsprechende des Decanols, da kürzere Kettenabschnitte nebeneinanderliegen als bei dem Alkohol der gleichen Kettenlänge und keine kettenförmige Anordnung von Wasserstoffbindungen möglich ist. Dies wird beim Vergleich der Plateauwerte der Austauschenthalpieisothermen bei 15°C deutlich (Decanol: 6.4 Jg^{-1}; Decansäure: 3.2 Jg^{-1}). Die sperrige $-(COOH)_2$-Gruppe muß also im Gegensatz zur Br- und OH-Gruppe als störender Faktor bei der Adsorption angesehen werden.

4.3.4 Höhere Carbonsäuren

Hier soll der Einfluß der Kettenlänge bei der Adsorption von Carbonsäuren aus Heptan an graphitiertem Ruß studiert werden, und zwar mit folgenden Säuren: Decansäure, Dodecansäure, Tetradecansäure und Octadecansäure (Stearinsäure). Die Isothermen des Grenzflächenüberschusses weisen zwar keine S-Form auf, sind jedoch mit der Schay-Everett Gleichung (keine laterale Wechselwirkung) nicht im Gesamtbereich zu beschreiben [1]. Auch mit Hilfe von Gleichung 42 ist eine gute Beschreibung nicht für alle Bedeckungsgrade möglich[1], jedoch sollte sich wegen der vermutlich geringeren Wechselwirkung (kleiner α-Wert) die Anfangssteigungen der Isothermen vergleichen lassen:

$$\frac{\Phi_2^a}{(1-\Phi_2^a)^r} = \Phi_2^1 (K')^r \qquad (1-\Phi_2^1) = 1 \qquad (48)$$

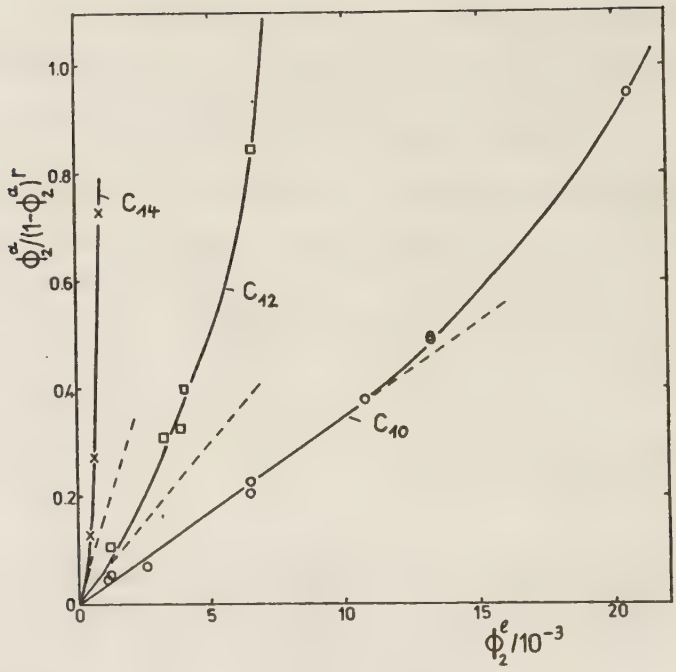

Abb. 24 $\phi_2^a/(1-\phi_2^a)^r$ als Funktion von ϕ_2^l bei 25°C für Carbonsäuren verschiedener Kettenlänge. Die strichlierten Geraden zeigen den Verlauf der Funktion, der sich auf Grund von Gl.48 ergibt (K'=3.43).

Diese Beziehung gilt nur für kleine Werte von $\frac{\alpha l}{RT}$ und r und kleine Bedeckungsgrade ϕ_2^a, sie sollte bei kleinem $\frac{\alpha l}{RT}$ jedoch einen größeren Gültigkeitsbereich haben als Gleichung 45. Abb.24 zeigt eine Auftragung von $\phi_2^a/(1-\phi_2^a)^r$ als Funktion von ϕ_2^l für Decansäure, Dodecansäure und Tetradecansäure bei 25°C, wobei wieder vorausgesetzt wurde, daß Säuredimere adsorbiert werden (r=2.88; 3.32 bzw. 3.78). Für Decansäure ergibt sich über einen größeren Bereich von ϕ_2^l eine Gerade

(K'=3.43). Für Dodecan- und Tetradecansäure sind strichliert die Anfangssteigungen eingetragen, die sich mit dem gleichen K'-Wert auf Grund von Gl. 48 ergeben. Die Abweichungen der experimentellen Kurven von dieser Geraden schon bei kleinen ϕ_2^1-Werten ist durch einen mit steigender Kettenlänge zunehmender Wert von α zu erklären, d.h. durch zunehmende laterale Wechselwirkung. Die Tatsache, daß die laterale Wechselwirkung auch bei den Säuren mit steigender Kettenlänge zunimmt, wird durch die Enthalpiemessungen bestätigt. Abb.25 zeigt die Austauschenthalpieisothermen für die vier Säuren. Im Gegensatz zur Decansäure zeigen die Isothermen der höheren Carbonsäuren schon bei 25°C einen nach anfänglich langmuirartigem Verlauf einen starken Anstieg, der mit steigender Kettenlänge bei geringeren Konzentrationen auftritt: Dodecansäure : $x_2^1 \approx 5 \cdot 10^{-3}$; Tetradecansäure: $x_2^1 \approx 5 \cdot 10^{-4}$; der Anstieg der Isothermen der Octadecansäure konnte wegen der sehr kleinen Molenbrüche nicht genau ermittelt werden ($x_2^1 < 1 \cdot 10^{-4}$). Diesen Konzentrationen entspricht in Abb.26 ein Knick in der Auftragung von $\Delta_{12}H$ gegen ϕ_2^a. Die differentielle molare Autauschenthalpie, die sich aus der Steigung der Funktion $\Delta_{12}H=f(\phi_2^a)$ ergibt, ist für die Decansäure im gesamten Meßbereich ($\phi_2^a < 0.7$) klein und nahezu konstant, während kleine Werte von $\Delta_{12}H_2$ bei Dodecansäure und Tetradecansäure nur im Bereich $\phi_2^a < 0.3$ auftreten (Tabelle 31). Die niedrigen Werte von $\Delta_{12}H_2$ entsprechen dem Austausch von einzelnen Säuredimeren, die isoliert von einander an der Oberfläche adsorbiert werden. Die höheren Werte von $\Delta_{12}H_2$ (s.Tabelle 31) für Dodecan- und Tetradecansäure bei

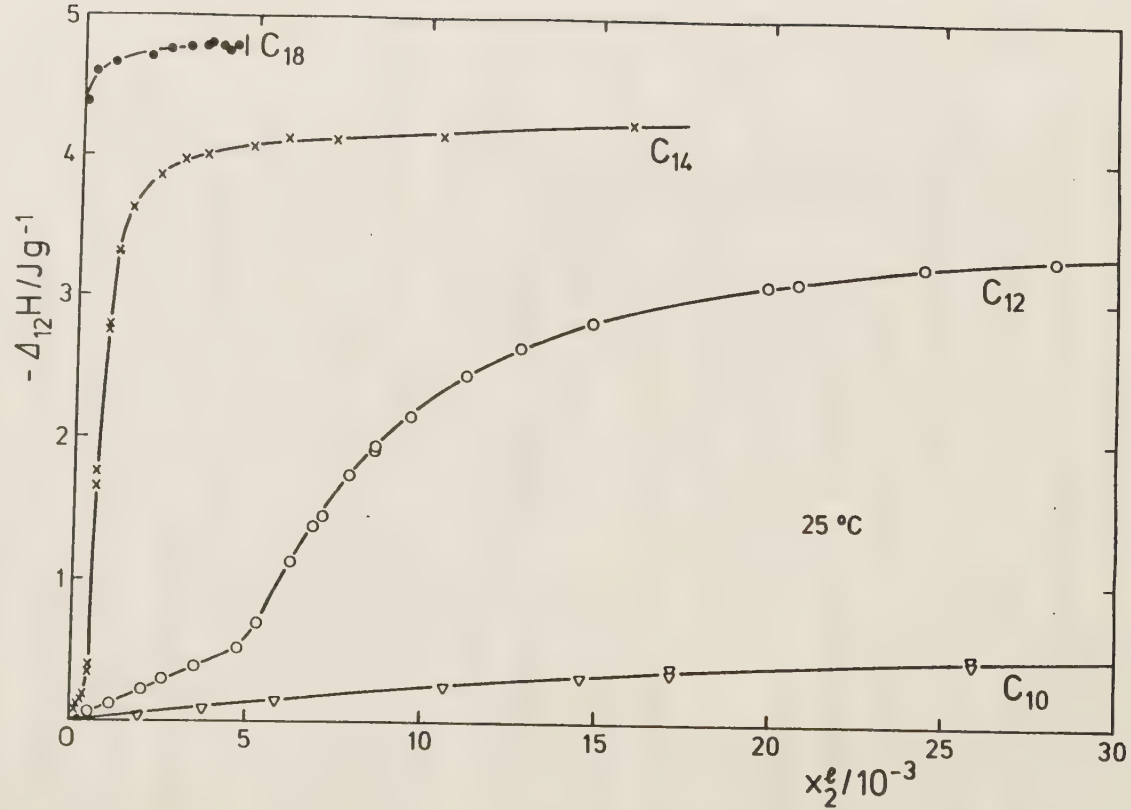

Abb. 25 Austauschenthalpieisothermen der Systeme (Heptan + Decansäure)/V3G; (Heptan + Dodecansäure)/V3G; (Heptan + Tetradecansäure)/V3G und (Heptan + Octadecansäure)/V3G bei 25°C

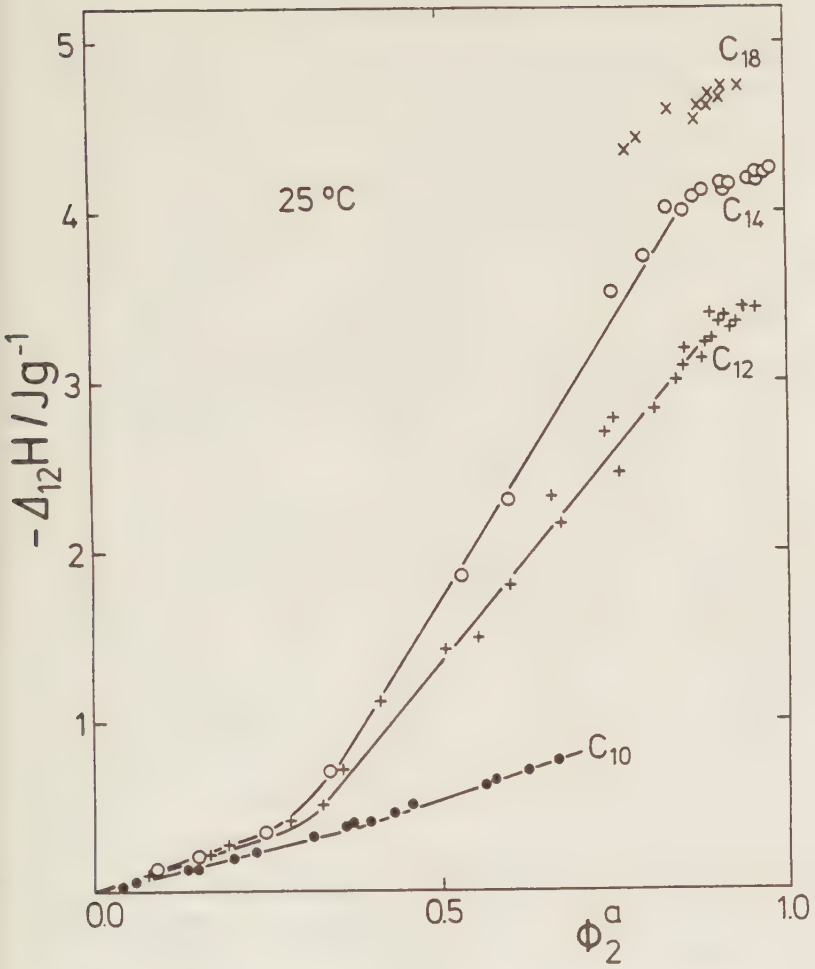

Abb. 26 Austauschenthalpie $\Delta_{12}H$ als Funktion von ϕ_2^a bei 25°C für Carbonsäuren verschiedener Kettenlänge

Tabelle 31 Partielle molare Austauschenthalpie $\Delta_{12}H_2$ bei verschiedenen Bedeckungsgraden ϕ_2^a, integrale molare Austauschenthalpie für eine komplette Monoschicht, $\Delta_{12}H_m$ und Enthalpiebeitrag $H_2^a(2-2)$, der auf die Wechselwirkung von adsorbierten Molekülen der Komponente 2 in einer kompletten Monoschicht zurückzuführen ist, die über die Wechselwirkung isoliert adsorbierter Säuredimerer hinausgeht, für die Adsorption einiger Carbonsäuren bei 25°C. $\Delta_{sl}H_2$ ist die molare Schmelzenthalpie der Säuren.

	$-\Delta_{12}H_2$/kJmol^{-1}		$-\Delta_{12}H_m$	$-H_2^a(2-2)$	$\Delta_{sl}H_2^{75}$
	$\phi_2^a \to 0$	$\phi_2^a > 0$	/kJmol^{-1}	/kJmol^{-1}	/kJmol^{-1}
C 10	5.8±0.3	8.0±0.3	-	-	28
C 12	9.1±0.3	35±3	25±3	16±3	37
C 14	11.0±0.3	50±5	33±3	22±3	45
C 18	-	-	48±4	-	57

höherer Bedeckung der Oberfläche mit Säuremolekülen kann man wieder einer dichter gepackten Anordnung der Säuredimeren in der adsorbierten Phase zuschreiben, wie sie in Abb. 23 für die Decansäure angegeben ist. Eine solche dichte Packung wird mit steigender Kettenlänge der Carbonsäuren günstiger: Die mögliche Wechselwirkung der Alkanketten der Säuren nimmt zu, da längere Kettenabschnitte nebeneinander liegen. Die Abnahme von $\Delta_{12}H_2$ bei sehr hohen Bedeckungsgraden ($\phi_2^a < 0.9$) ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß die Adsorption

der Säuren nur noch in der Nähe der Ecken und Kanten der Graphitteilchen stattfinden kann, wo keine besonders große laterale Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle mehr möglich ist. Ein deutlicher Hinweis auf die Zunahme der lateralen Wechselwirkung mit steigender Kettenlänge ergibt sich auch aus der Tatsache, daß die integrale molare Austauschenthalpie für eine komplette Monoschicht ($\phi_2^a \rightarrow 1$) von der Dodecansäure zur Octadecansäure hin stark zunimmt (Tabelle 31). Bei diesen Systemen ist eine solche Extrapolation möglich, da sich die Lösung der Säuredimere in Heptan im Meßbereich annähernd wie eine athermische Mischung verhält. Da sich der Zustand der flüssigen Phase nicht ändert, traten auch keine unterschiedlichen Werte von $\Delta_{12}H$ bei Adsorption bzw. Desorption in Einzelschritten wie bei kumulativer Adsorption auf. In diesem Fall kann man auch die Enthalpie $H_2^a(2\text{-}2)$ bestimmen, die darauf zurückzuführen ist, daß die Wechselwirkung der Säuredimeren in der dichtgepackten Monoschicht größer ist als diejenige isolierter Dimerer mit umgebendem Lösungsmittel. $H_2^a(2\text{-}2)$ kann man aus der Differenz der molaren Austauschenthalpie pro Mol einer kompletten Monoschicht, $\Delta_{12}H_m$, und der differentiellen molaren Austauschenthalpie bei oder nahe beim Bedeckungsgrad Null ($\Delta_{12}H_2(\phi_2^a \rightarrow 0)$) abschätzen:

$$H_2^a(2\text{-}2) = \Delta_{12}H_m - \Delta_{12}H_2(\phi_2^a \rightarrow 0).$$

$H_2^a(2\text{-}2)$ kann man mit der molaren Schmelzenthalpie der Komponente 2, $\Delta_{sl}H_{m2}$, vergleichen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß im Festkörper Wechselwirkungen der Moleküle in alle drei Raumrichtungen, in einer geordneten Monoschicht jedoch

nur innerhalb dieser Ebene auftreten können. Auf Grund der Packung der Carbonsäuremoleküle im festen Zustand[86] wäre zu erwarten, daß $H_2^a(2\text{-}2)$ etwa die Hälfte der molaren Schmelzenthalpie betragen sollte. Dies entspricht etwa den gefundenen Werten für Dodecansäure und Tetradecansäure (Tabelle 31). Von Interesse ist auch der Vergleich der Adsorption aus Lösungen mit dem Zustand der reinen, flüssigen Carbonsäuren an der Graphitoberfläche. Wie schon erwähnt, wurde aus der Messung der Überschußmengen einiger längerkettiger Carbonsäuren auf die Ausbildung einer dichtgepackten Monoschicht innerhalb eines relativ kleinen Temperaturbereichs oberhalb

Tabelle 32 Überschußmengen und Benetzungsenthalpien einiger Carbonsäuren[66,67]

Säure	T_f/K	$T-T_f$/K	$-\Delta_w H$/mJm^{-2}	$\Gamma^\sigma/10^{-5}$gm^{-2}
C 10	304.7	4.1	159.0±1.1	2.8
		8.7	143.3	1.8
		19.1	132.0	1.1
		29.2	126.0	1.1
C 12	317.1	1.7	179.1	-
		6.5	170.4	-
		16.9	140.2	-
		27.2	136.0	-
C 14	327.5	1.2	181.9	3.9
		6.1	183.9	3.6
		16.2	161.5	2.9
		26.5	145.4	1.6

der Schmelztemperatur geschlossen[66]. Dies wurde auch durch Messungen der Benetzungsenthalpie bestätigt, die im gleichen Temperaturbereich stark ansteigen[67] (Tabelle 32).
Γ^{σ} wurde aus Messungen des Grenzflächenüberschusses m^{σ} als Funktion der Temperatur[66] durch Interpolation ermittelt und auf die Flächeneinheit des eingesetzten Adsorbens umgerechnet werden.
Die Stabilität der dichtgepackten Monoschicht von Carbonsäuren ist jedoch geringer als jene der n-Alkane mit der entsprechenden Kettenlänge des Säuredimeren oder gar als jene der n-Alkanole[66]. Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen bestätigen diese Ergebnisse.

4.3.5 Schlußfolgerung

1-Bromoctadecan, 1-Decanol und die untersuchten Carbonsäuren weisen recht unterschiedliche Adsorptionsverhalten bei der Adsorption aus Heptan an Graphit auf. Das Verhalten von 1-Bromoctadecan ähnelt stark dem der n-Alkane und läßt sich gut mit Hilfe eines relativ einfachen Modells beschreiben, das von einer Flory-Huggins-Beschreibung der adsorbierten Monoschicht ausgeht. Das Modell geht von der Wechselwirkung zweier Arten von Molekülsegmenten aus, und zwar von jenen mit und von jenen ohne verstärkte laterale Wechselwirkung. Ist die gelöste Komponente nicht ohne weiteres in Segmente mit gleicher lateraler Wechselwirkung in der adsorbierten Schicht aufzuteilen, wie z.B. bei der sperrigen $(COOH)_2$-Gruppe der Säuredimeren, so ist das Modell weniger gut. Hier wäre

vermutlich ein wesentlich komplexerer Zusammenhang von Wechselwirkungsparameter α und ϕ_2^a anzunehmen. Ähnliches gilt für das Decanol. Die Aufteilung in gleiche Segemnte ist auch hier wenig sinnvoll, da sich die starke Wechselwirkung der OH-Gruppen nicht mit denen der Alkanketten vergleichen läßt. Im Fall des Decanols ist die Beschreibung des Adsorptionsverhaltens mit einem einzigen Satz von Parametern nicht richtig, da mit steigender Konzentration größere Moleküleinheiten (Assoziate) auftreten. Es zeigt sich jedoch, daß sich die Anfangsteigung der Adsorptionsisothermen gut mit Hilfe des Modells beschreiben läßt, d.h. in einem Bereich, in dem der genaue Zusammenhang von Wechselwirkungsparameter α und ϕ_2^a noch nicht von ausschlaggebender Bedeutung ist. Es konnte gezeigt werden, daß für eine Substanzklasse die Anfangssteigung im wesentlichen von dem Verhältnis der Kettenlänge der beiden Substanzen in der flüssigen Phase abhängt (charakteristische Konstante K').

Über die Wechselwirkung der Moleküle in der adsorbierten Schicht kann die Messung der Austauschenthalpie weitere Aufschlüsse liefern. So können mit Hilfe der differentiellen molaren Austauschenthalpie speziell darüber Aussagen gemacht werden, bei welchem Bedeckungsgrad und in welchem Temperaturbereich verstärkt laterale Wechselwirkungen in der adsorbierten Schicht auftreten. Es läßt sich z.B. klären, ob die gelösten Moleküle isoliert adsorbiert oder in einem Bereich mit starker lateraler Wechselwirkung eingebaut werden. Die Größe der integralen Austauschenthalpie pro Mol einer kompletten

Monoschicht läßt auf Art und Stärke der Wechselwirkung in einer adsorbierten Schicht aus reiner Komponente 2 schließen. So konnte gezeigt werden, daß eine Kettenverlängerung die laterale Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle ansteigen läßt und daß der Einfluß endständiger, funktioneller Gruppen auf die Wechselwirkung in der adsorbierten Schicht von deren Geometrie und deren Möglichkeit, Assoziate zu bilden, abhängt.

4.3.6 Gemische

In diesem Kapitel soll die Konkurrenz zwischen zwei gelösten Komponenten bei der Adsorption aus verdünnten Lösungen untersucht werden. Dazu wurden die Austauschenthalpieisothermen von einigen Dreikomponentensystemen bei 25°C gemessen, bei welchen die beiden gelösten Komponenten in verschiedenen, konstanten Mengenverhältnissen vorlagen. Die gemessene Austauschenthalpie $\Delta_{12}H$ bezieht sich in diesem Fall auf den gesamten Umsatz beim Austausch der Komponenten 2 und 3 gegen Lösungsmittel.
Man kann $\Delta_{12}H$ dann entweder als Funktion von x^1_{ges} darstellen,

$$x^1_{ges} = \frac{n_2+n_3}{n_1+n_2+n_3}$$

oder als Funktion der Zusammensetzung der ternären flüssigen Phase mittels eines Dreiecksdiagramms, in dem man $\Delta_{12}H$ für die entsprechende Zusammensetzung senkrecht zur Dreiecksebene aufträgt. In der Ebene können dann gleiche Beträge von $\Delta_{12}H$ mit Hilfe von Isolinien dargestellt werden.

4.3.6.1 Decanol + Decansäure

Zunächst sollte die Konkurrenz zwischen Decanol und Decansäure bei der Adsorption aus Lösungen untersucht werden. Decanol kann dichtgepackte Bereiche an der Graphitoberfläche ausbilden, wird jedoch bei sehr kleinen Konzentrationen nur sehr schwach präferentiell aus Heptan adsorbiert.

Decansäure wird zwar im Anfangsbereich stärker adsorbiert, zeigt jedoch innerhalb des Meßbereichs Langmuir-Verhalten, d.h. es tritt also kaum laterale Wechselwirkung der Säuremoleküle in der adsorbierten Schicht auf.

Abb. 27 zeigt die Austauschenthalpieisothermen des Systems (Heptan + Decanol/Decansäure)/V3G für die Mengenverhältnisse Alkohol : Säure = 2:1 und 1:1 im Vergleich mit den Isothermen der entsprechenden Zweikomponentensysteme. Die strichlierten Kurven geben den Verlauf der Isothermen für den Fall der Additivität der Austauschenthalpie an: Im Anfangsbereich kann man sich den Gesamtbetrag von $\Delta_{12}H$ aus den Enthalpiebeträgen der Einzelkomponenten zusammengesetzt denken: ($x^1_{ges} << 1$)

$$\Delta_{12}H(x^1_{ges}) = \Delta_{12}H(x^1_2) + \Delta_{12}H(x^1_3) \qquad (49)$$

mit $$x^1_2 = \frac{n_2}{n_2+n_1} \approx \frac{n_2}{n_2+n_3+n_1} \quad \text{und} \quad x^1_3 = \frac{n_3}{n_3+n_1} \approx \frac{n_3}{n_3+n_2+n_1}.$$

Diese Annahme ist dann sinnvoll, wenn die Oberfläche noch fast ausschließlich mit Lösungsmittel besetzt ist, so daß zwischen den Molekülen der Komponenten 2 und 3 noch keine laterale Wechselwirkung in der adsorbierten Schicht besteht. Die gemessenen Isothermen liegen im Anfangsbereich höher als die berechneten. Dies ist entweder durch Assoziation von Alkohol und Säure in der Lösung (größere Kettenlänge) zu erklären, oder dadurch, daß die Moleküle schon bei sehr geringer Bedeckung schwache Wechselwirkungen in der adsorbierten Schicht eingehen. Der insgesamt relativ flache Verlauf der Aus-

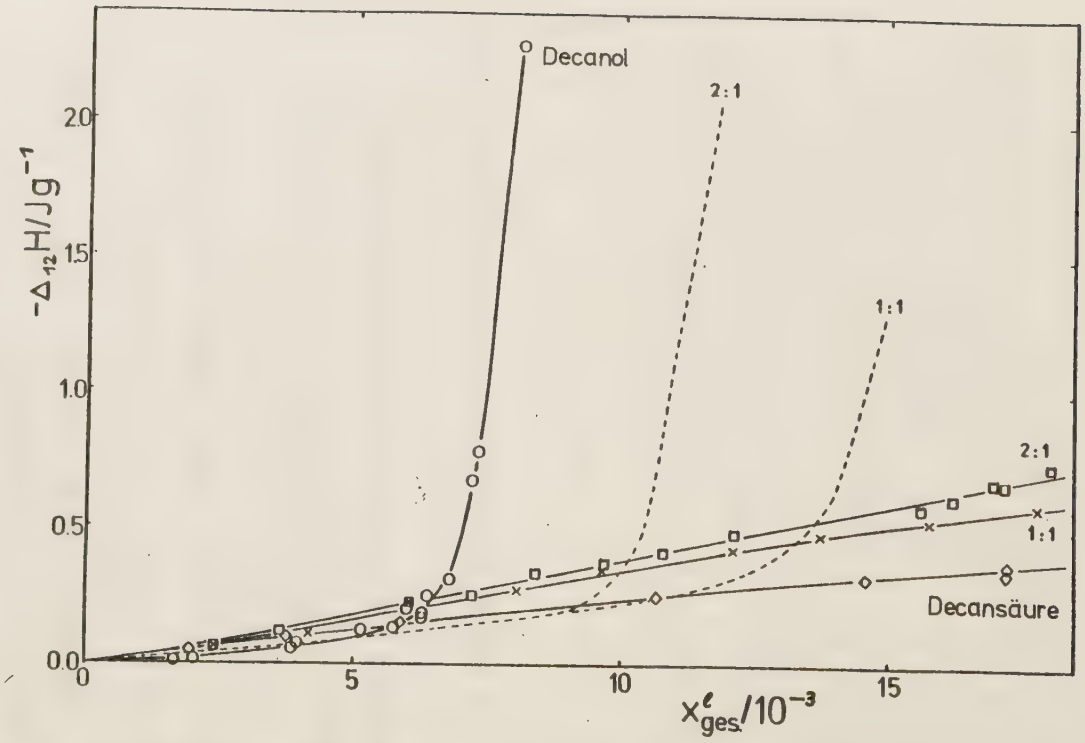

Abb. 27 Austauschenthalpieisothermen des Systems (Heptan + Decanol/Decansäure)/V3G für die Mischungsverhältnisse Alkohol/Säure 1:0; 2:1; 1:1; 0:1 bei 25°C. Die nach Gl. 49 berechneten Kurven sind strichliert eingetragen.

tauschenthalpieisothermen zeigt jedoch, daß eine Ausbildung dichtgepackter Bereiche mit starken lateralen Wechselwirkungen innerhalb des Meßbereichs ($x^1_{ges} < 2 \cdot 10^{-2}$) für die Mischungen nicht auftritt. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die relativ große Zahl von regellos adsorbierten Molekülen aller Komponenten eine Ausbildung solcher Bereiche verhindert. Möglicherweise tritt eine dichtere Packung in der adsorbierten Monoschichtphase erst bei höheren Gleichgewichtskonzentrationen x^1_{ges} auf.

4.3.6.2 Docosan + Tetradecansäure

Wie Abb. 28 zeigt, haben die Systeme (Heptan + Docosan)/V3G[34] und (Heptan + Tetradecansäure)/V3G sehr ähnliche Austauschenthalpieisothermen, so daß man eine starke Konkurrenz zwischen Alkan und Säure erwarten sollte, wenn beide im gleichen Mengenverhältnis in der Lösung vorliegen. Die Isotherme für dieses Mengenverhältnis zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die der beiden 2-Komponenten-Systeme.
Abb. 29 zeigt noch einmal in größerem Maßstab den Anfangsbereich der Austauschenthalpieisothermen im Vergleich mit der berechneten Kurve; die gute Übereinstimmung scheint auf eine additive Adsorption beider Komponenten ohne gegenseitige Wechselwirkung hinzuweisen. Andererseits ist auf Grund der Austauschenthalpieisothermen nicht auszuschließen, daß vom Anfangspunkt oder einem bestimmten anderen Punkt der Isotherme an nur noch Moleküle einer Komponente aus der Lösung an der Oberfläche gegen bereits adsorbierte, andere

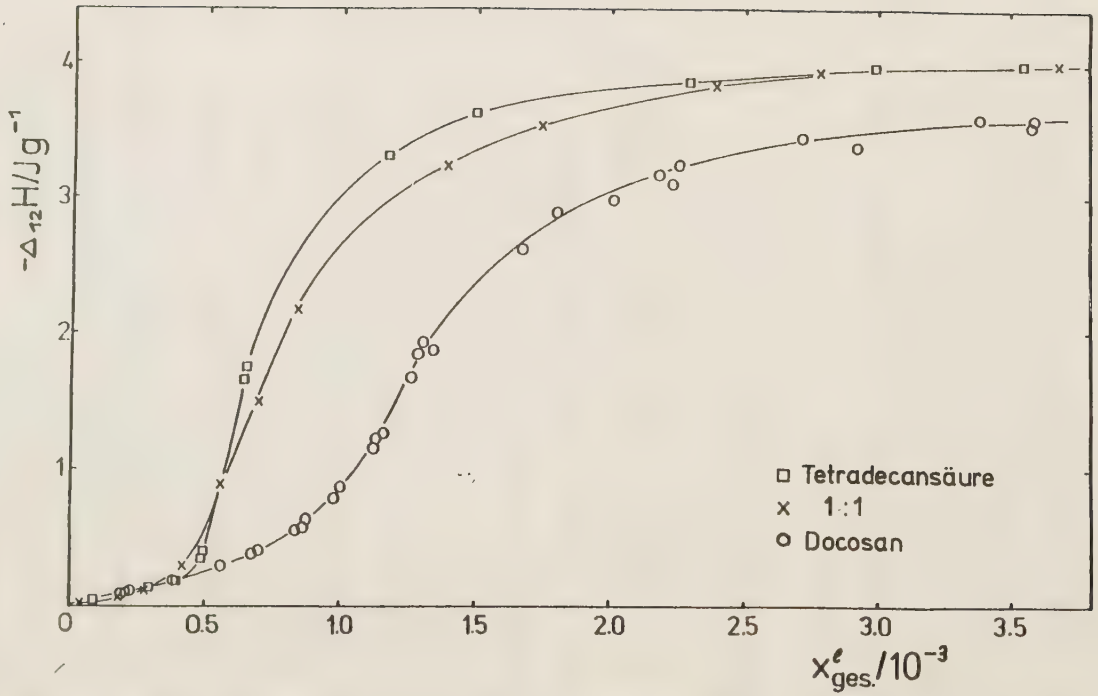

Abb. 28 Austauschenthalpieisothermen der Systeme (Heptan + Tetradecansäure)/V3G, (Heptan + Docosan)/V3G[34] und (Heptan + Tetradecansäure/Docosan 1:1)/V3G bei 25°C.

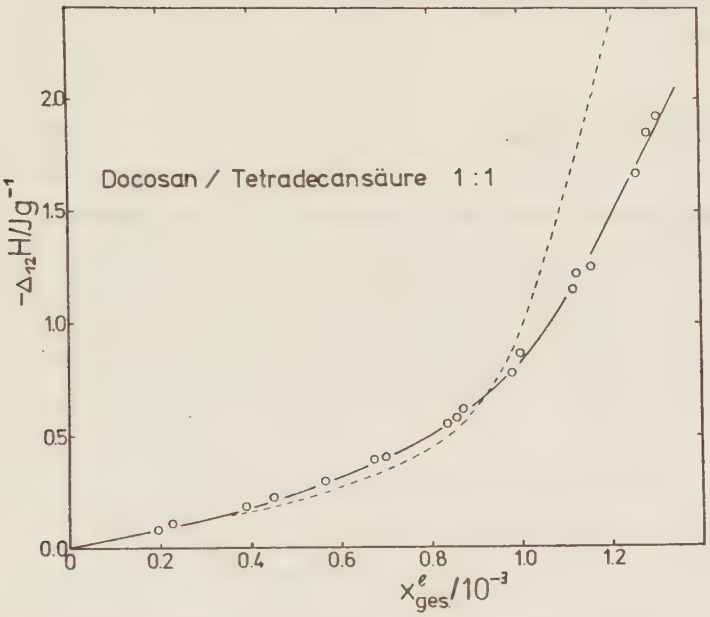

Abb. 29 Anfangsbereich der Austauschenthalpieisothermen des Systems (Heptan + Docosan/Tetradecansäure 1:1)/V3G bei 25°C. Die nach Gleichung 49 berechnete Kurve ist strichliert eingetragen.

Moleküle ausgetauscht werden. Wegen der Geometrie der Moleküle ist es wenig wahrscheinlich, daß der Austausch zu einer gemischten, dichtgepackten Monoschichtphase führt: Zwischen dem ausgestreckten, geraden Docosanmolekül und dem Tetradecansäuredimeren, das durch die $-(COOH)_2$-Gruppe eine Kinke aufweist, würden bei paralleler Anordnung unterschiedlicher Kettenmoleküle starke sterische Hinderungen auftreten. Am Beispiel dieses Systems zeigt sich deutlich, daß mit Messungen der Austauschenthalpie allein oft kein eindeutiger Hinweis

auf die Zusammensetzung der adsorbierten Schicht gegeben werden kann.

4.3.6.3 Docosan + 1-Decanol

Bei diesem System liegen zwei Substanzen vor, die oberhalb sehr unterschiedlicher Zusammensetzung der flüssigen Phase der jeweiligen Zweikomponentensysteme dichtgepackte Bereiche an der Graphitoberfläche bilden können, wenn sie aus dem Lösungsmittel Heptan adsorbiert werden ($x^1_{Docosan} < 0.7\ 10^{-3}$; $x^1_{Decanol} < 7\ 10^{-3}$).

Abb.30 zeigt die Austauschenthalpieisothermen des 3-Komponenten-Systems für verschiedene Mengenverhältnisse der langkettigen Komponenten (Docosan : Decanol 1:2; 1:6; 1:10; 1:12) im Vergleich mit den Isothermen der entsprechenden 2-Komponenten-Systeme . Alle Isothermen weisen die für die Ausbildung dichtgepackter Bereiche an der Oberfläche typische S-Form auf. In wie weit sich die Austauschenthalpie bei kleinen x^1_{ges} -Werten additiv verhält, in wie weit also beide Komponenten zunächst unabhängig voneinander adsorbiert werden, läßt sich nicht eindeutig klären. Da die Werte von $\Delta_{12}H$ für das System (Heptan + Decanol)/V3G unterhalb von $x^1_2 = 4 \cdot 10^{-3}$ sehr klein sind ($\Delta_{12}H < 0.08\ Jg^{-1}$), fallen sie bei der Berechnung von $\Delta_{12}H = f(x^1_{ges})$ nach Gleichung 49 praktisch nicht ins Gewicht. So stimmen die berechneten Kurven innerhalb der Meßgenauigkeit mit den gemessenen überein, ohne daß festzustellen ist, ob wirkliche Additivität vorliegt.

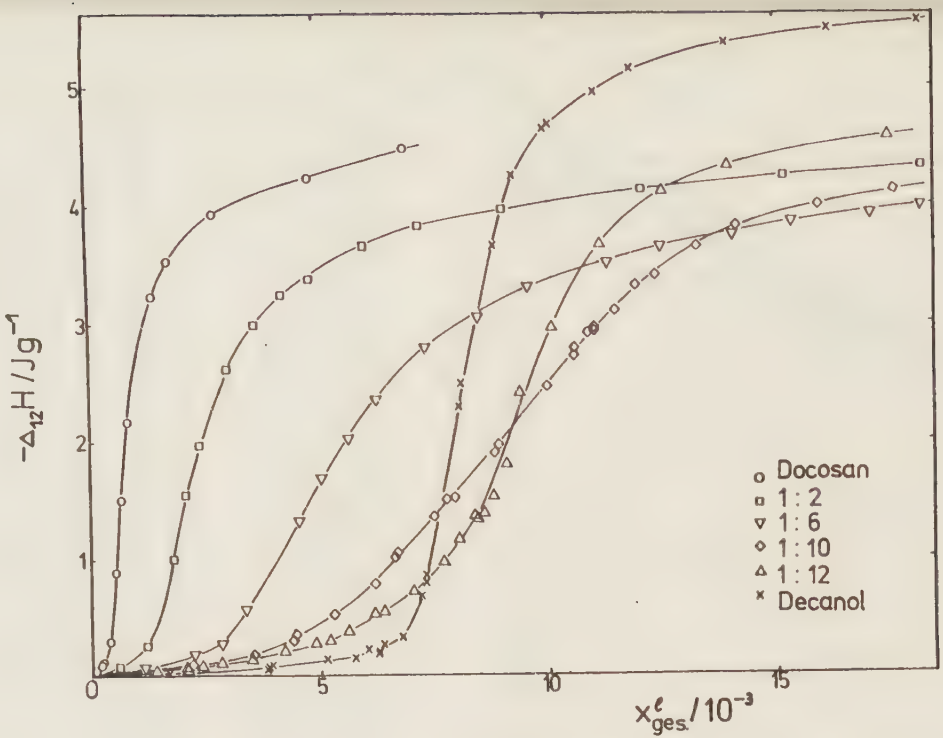

Abb. 30 Austauschenthalpieisothermen des Systems (Heptan + Docosan/Decanol)/V3G für die Mischungsverhältnisse Alkan/Alkohol 1:0; 1:2; 1:6; 1:10; 1:12; 0:1 bei 25°C.

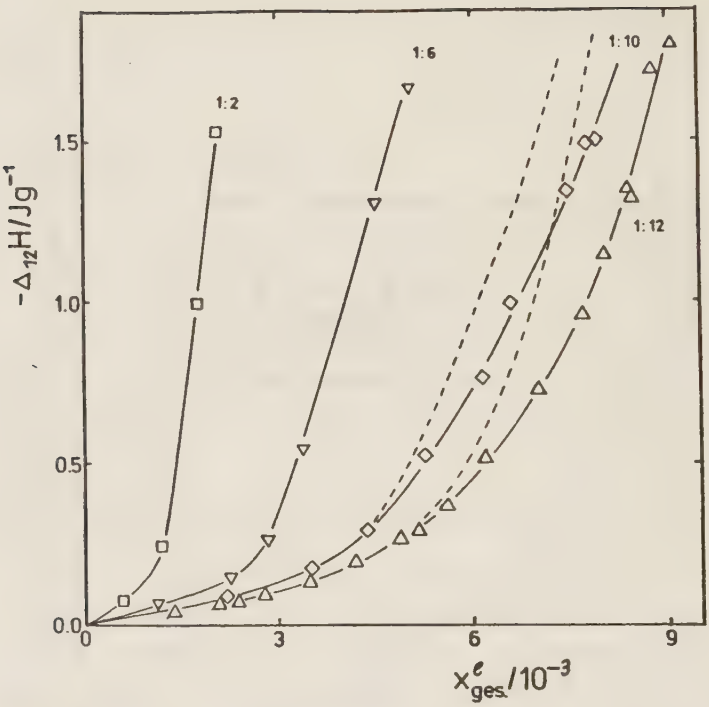

Abb. 31 Anfangsbereich der Austauschenthalpieisothermen des Systems (Heptan + Docosan/Decanol)/V3G. Die nach Gl.49 berechneten Kurven sind strichliert eingetragen.

Abb.31 zeigt den Anfangsbereich der Austauschenthalpie-isothermen, die Abweichung der berechneten von den gemessenen Kurven sind strichliert eingetragen. Man kann entweder annehmen, daß beide Komponenten adsorbiert werden, oder daß nur Docosan gegen Heptan ausgetauscht wird. Abb.32 zeigt, daß ein alleiniger Austausch von Docosan praktisch

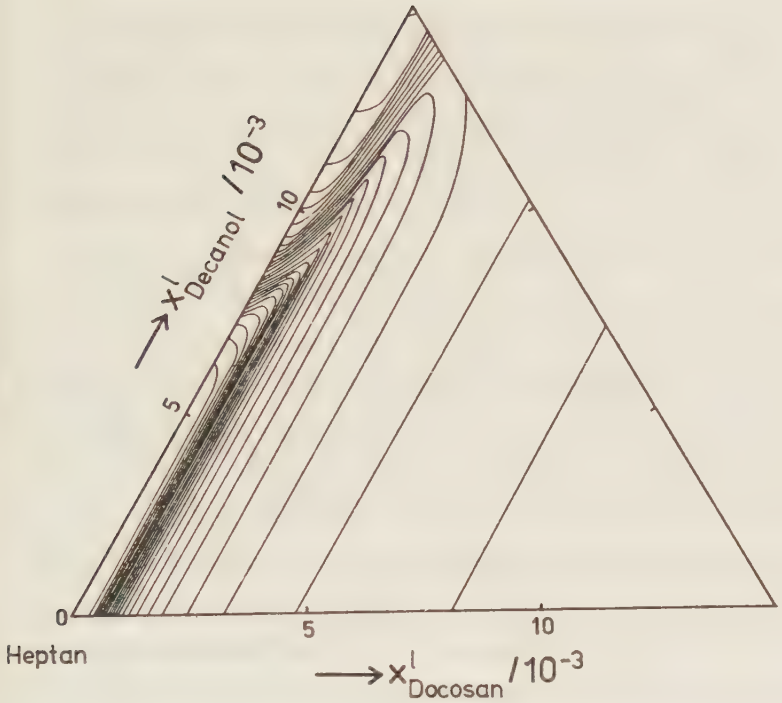

Abb. 32 Dreiecksdiagramm für das System (Heptan + Docosan/Decanol)/V3G bei 25°C. Es sind Isolinien für $\Delta_{12}H$ in Abständen von 0.2 Jg^{-1} eingezeichnet, beginnend mit $\Delta_{12}H=0$ (reines Heptan, linke untere Ecke des Dreiecks).

im gesamten vermessenen x^1_{ges}-Bereich wahrscheinlich ist, wenn Docosan in bis zu 10-fachem Überschuß vorliegt. Das Dreiecksdiagramm (Abb. 32) zeigt Isolinien $\Delta_{12}H$ in Abständen von 0.2 Jg^{-1}, beginnend mit $\Delta_{12}H=0$ für reines Heptan (linke untere Ecke des Dreiecks). Laufen die Isolinien parallel zu einer Seite, so bedeutet dies, daß sich in dem

entsprechenden Bereich die integrale Austauschenthalpie mit wachsendem Gehalt derjenigen Komponente nicht ändert, deren Konzentration in Richtung dieser Isolinie ansteigt. Wie Abb.32 zeigt, ist $\Delta_{12}H$ für große Bereiche des Dreikomponentensystems nur durch die Adsorption von Docosan aus der Lösung bestimmt. Wie man auf Grund der Isothermen der beiden Zweikomponentensysteme annehmen sollte, tritt eine Konkurrenz durch das Decanol erst bei etwa 10-fachem Überschuß des Decanols auf, da bei diesem Mengenverhältnis beide Komponenten beim gleichen Molenbruch x^1_{ges} mit dem Aufbau von dichtgepackten Bereichen beginnen sollten. Diese beginnende Konkurrenz des Decanols beim Austausch gegen Heptan an der Oberfläche und deren Einfluß aut die Austauschenthalpie ruft im Isolinienbild das „Tal" links oben hervor. Hier wird $\Delta_{12}H$ wahrscheinlich durch die gegenseitige Störung der beiden unterschiedlichen Kettenmoleküle an der Oberfläche herabgesetzt. In welchem Mengenverhältnis die beiden Komponenten in diesem Bereich in der adsorbierten Schicht vorliegen, ist aus den Austauschenthalpiemessungen nicht zu ermitteln, da diese die gegenseitige Wechselwirkung aller adsorbierten Moleküle beinhaltet. Da $\Delta_{12}H$ mit steigenden x^1_{ges} und bei großen Überschüssen von Decanol in der flüssigen Phase (z.B. Docosan: Decanol=1:12) hohe Absolutwerte erreicht, ist anzunehmen, daß sich auch hier eine dichtgepackte adsorbierte Schicht bildet. Ob sich dabei dichtgepackte Bereiche nur einer Molekülsorte (z.B. Decanol) ausbilden, oder ob ein kryptokristallines Gemenge etwa wie bei einem Eutektikum vorliegt, wobei dichtgepackte Bereiche aus Decanol und Docosan nebeneinander existieren,

läßt sich mit Hilfe der Austauschenthalpieisothermen nicht eindeutig klären. Entsprechende Bereiche, die aus nebeneinanderliegenden, unterschiedlichen Kettenmolekülen bestehen, sind wegen der auftretenden sterischen Hinderung wenig wahrscheinlich.

4.3.6.4 Phenanthren + Docosan

Phenanthren und andere polyzyklische Aromaten werden aus Cyclohexanlösung stark präferentiell an Graphitoberflächen adsorbiert[87-89]. Die Isothermen weisen einen langmuirartigen Verlauf auf,was darauf hinweist, daß keine spezifischen lateralen Wechselwirkungen der adsorbierten,aromatischen Moleküle auftreten. Die dem Plateauwert der Isothermen zugeschriebene Monoschicht ist, wie Groszek[88] mit Hilfe von flach auf der Oberfläche angeordneten Molekülmodellen zeigte, nicht sehr dicht gepackt. Die gemessenen Austauschenthalpieisothermen haben ebenfalls einen langmuirartigen Verlauf und die gemessenen Absolutwerte sind gering im Vergleich z.B. mit den n-Alkanen. Die Messungen für das System (Heptan + Phenanthren)/V3G bei 25°C zeigen sehr ähnliche Ergebnisse (Abb. 33) wie die für das System (Cyclohexan + Phenanthren)/Graphon[88] . Das System (Heptan + Docosan)/V3G zeigt dagegen einen S-förmigen Verlauf von $\Delta_{12}H=f(x_2^1)$ und wesentlich höhere Absolutwerte von $\Delta_{12}H$ in der Nähe der Monoschicht. Die beiden Systems weisen also ein sehr unterschiedliches Adsorptionsverhalten auf. Die Form der Austauschenthalpieisothermen für Lösungen, in denen beide

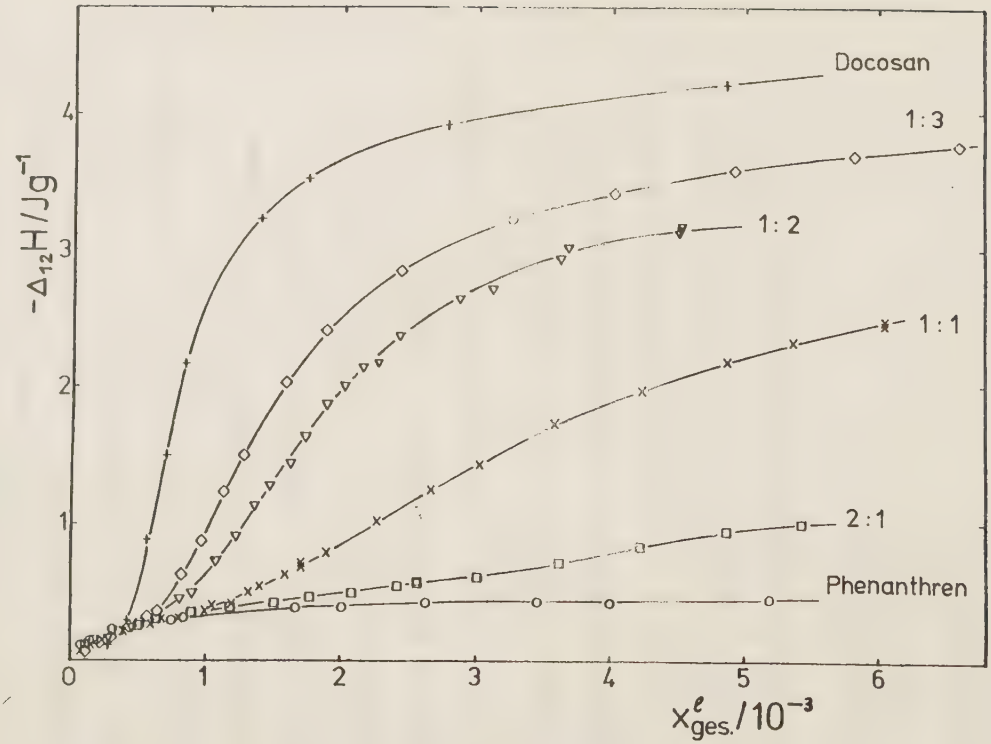

Abb. 33 Austauschenthalpieisothermen des Systems (Heptan + Docosan/Phenanthren)/V3G für die Mischungsverhältnisse Docosan : Phenanthren = 1:0, 1:1, 1:2, 1:3, 0:1 bei 25°C.

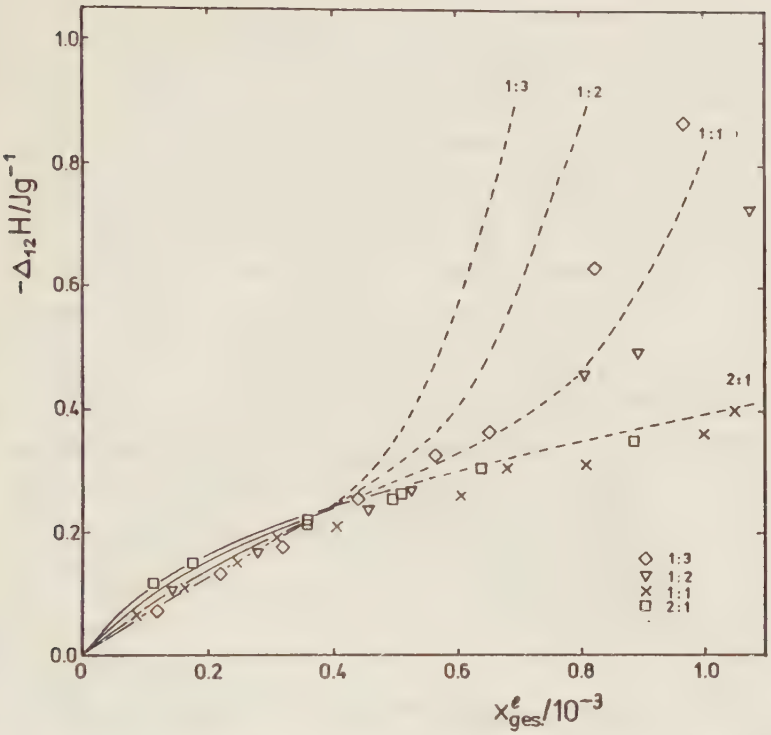

Abb. 34 Anfangsbereich der Austauschenthalpieisothermen des Systems (Heptan + Docosan/Phenanthren)/V3G. Die nach Gl.49 berechneten Kurven sind strichliert eingetragen.

präferentiell adsorbierten Komponenten in bestimmten Mengenverhältnissen vorliegen, (Docosan: Phenanthren 1:3, 1:2, 1:1, 2:1, Abb.33) nähert sich mit steigendem Gehalt einer Komponente der Form, die die Isotherme des entsprechenden 2-Komponentensystems aufweist. Wie Abb.34 genauer zeigt, setzt sich im Anfangsbereich jeder Isotherme die Austauschenthalpie additiv aus den Werten von $\Delta_{12}H$ bei den entsprechenden Konzentrationen x_2^1 zusammen. Bei höheren Werten von x^1_{ges} , bei denen schon ein größerer Bruchteil

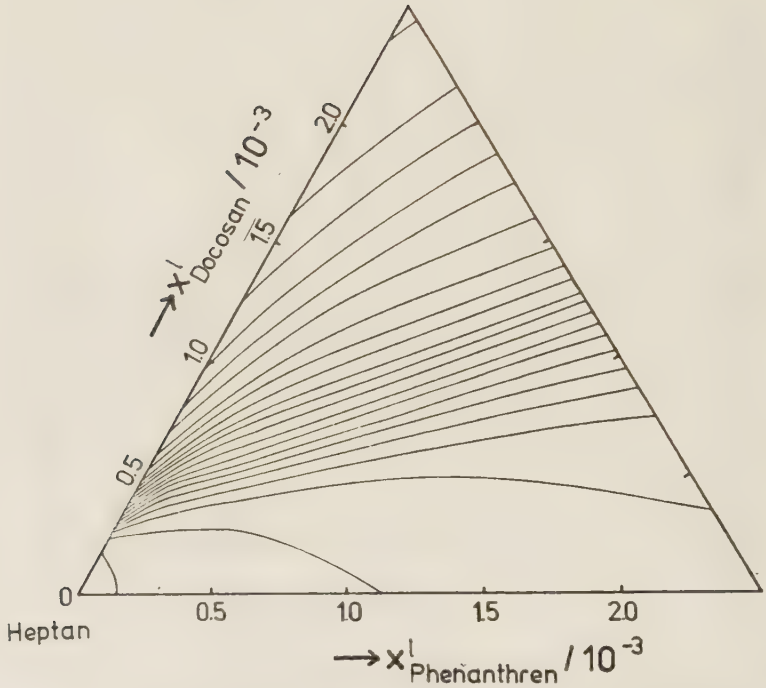

Abb. 35 Dreiecksdiagramm für das System (Heptan + Docosan/ Phenanthren)/V3G bei 25°C. Es sind Isothermen für $\Delta_{12}H$ in Abständen von 0.2 Jg^{-1} eingezeichnet, beginnend mit $\Delta_{12}H=0$ (untere linke Ecke des Dreiecks).

der Oberfläche mit Phenanthren oder Docosan besetzt ist, scheinen die Moleküle beider Komponenten nebeneinander so gepackt zu sein, wie sie auch ohne Vorhandensein der jeweilig anderen Komponente vorliegen würden. So kann auch das Isoliniendiagramm für das ternäre Gemische (Abb.35) gedeutet

werden, in welchem wieder Isolinien für $\Delta_{12}H$ im Abstand von 0.2 Jg^{-1} angegeben sind, ausgehend von $\Delta_{12}H=0$ bei reinem Heptan (linke untere Ecke des Dreiecks). Kleine Absolutwerte von $\Delta_{12}H$ liegen hauptsächlich in dem Konzentrationsbereich vor, in dem vorwiegend Phenanthren in der Lösung vorliegt, höhere Werte in dem Bereich, in dem Docosan überwiegt. Bei diesem System besteht also ein kontinuierlicher Übergang von niedrigen zu hohen Werten von $\Delta_{12}H$. Dies läßt die Schlußfolgerung zu, daß bei höheren Gleichgewichtskonzentrationen x^1_{ges} nebeneinander Bereiche von dichtgepackten Docosanmolekülen und weniger dichtgepackte Bereiche aus Phenanthren und Heptan existieren können. Darauf läßt auch der S-förmige Kurvenverlauf der Isothermen schließen: Selbst beim Verhältnis Docosan: Phenanthren 1:2 tritt nach dem langmuirartigen Anstieg der Isotherme eine zweite Stufe auf, die auf die Ausbildung dichtgepackten Bereiche mit starker lateraler Wechselwirkung der Moleküle in der adsorbierten Schicht zurückgeführt werden kann. Die Enthalpiemessungen weisen also darauf hin, daß im Gegensatz zum System (Heptan + Docosan/1-Decanol)/V3G bei diesem System im gesamten Meßbereich Docosan und Phenanthren nebeneinander in der adsorbierten Schicht vorliegen.

4.3.6.5 Schlußfolgerungen

Aus den Messungen der Austauschenthalpien allein ist bei Dreikomponentensystemen oft nicht auf die Zusammensetzung der adsorbierten Schicht zu schließen. Die entsprechenden Messungen der Überschußmengen sind schwierig, da der Gleich-

gewichtsmolenbruch dabei nicht im voraus festzulegen ist. Eine genaue Zuordnung von Austauschenthalpie und ausgetauschter Menge wäre daher nur bei einer sehr großen Anzahl von Messungen über den gesamten Konzentrationsbereich aller drei Komponenten möglich. Man kann jedoch mit Hilfe der Austauschenthalpiemessungen sehr gut auf die Stärke der lateralen Wechselwirkung der Moleküle in der adsorbierten Schicht schließen. So könnte z.B. gezeigt werden, daß bei geringen Bedeckungsgraden der Oberfläche mit Phenanthren und Docosan die Adsorption der einen Komponente durch die andere nicht beeinflußt wird: Die Austauschenthalpie ist klein und setzt sich additiv aus den Beträgen der Einzelkomponenten zusammen. Beim System (Heptan + Decanol/Decansäure)/V3G dagegen treten schon in diesem Bereich schwache Wechselwirkungen in der adsorbierten Schicht auf: Die Austauschenthalpie ist zwar relativ klein, liegt aber deutlich über den Werten, die sich bei Additivität der Austauschenthalpien der entsprechenden Zweikomponentensysteme ergeben würden.

Bei höheren Bedeckungsgraden läßt sich mit den Enthalpiemessungen zeigen, ob und in welchem Konzentrationsbereich der flüssigen Phase eine dichtgepackte Monoschicht mit starker lateraler Wechselwirkung der Moleküle ausgebildet werden kann. Beim System (Heptan + Decanol/Decansäure)/V3G kann man aus den niedrigen Enthalpiewerten schließen, daß eine solche Ausbildung nicht stattfindet, obwohl diese beim System (Heptan + Decanol)/V3G bei der entsprechenden Konzentration schon möglich ist. Die in bestimmten Konzentrations-

bereichen hohen negativen Werte von $\Delta_{12}H$ und die S-Form der Isothermen bei den drei anderen untersuchten Dreikomponentensystemen zeigen, daß hier dichtgepackte Bereiche an der Oberfläche möglich sind. Bei einer größeren Anzahl von Messungen lassen sich meist auch weitergehende Aussagen über die Art und Zusammensetzung der adsorbierten Schicht machen: So kann man aus dem Isolinienbild des Systems (Heptan + Decanol/Docosan)/V3G schließen, daß in verschiedenen Konzentrationsbereichen der flüssigen Phase verschiedene, dichtgepackte Monoschichten an der Oberfläche vorliegen können, die entweder aus reinen Komponenten oder einer Art kryptokristallinen Gemenge etwa wie bei einem Eutektikum bestehen können. Das entsprechende Isolinienbild des Systems (Heptan + Phenanthren/Docosan)/V3G zeigt, daß hier im gesamten Konzentrationsbereich Phenanthren und Docosan nebeneinander an der Oberfläche vorliegen, wobei das Docosan wie im entsprechenden 2-Komponentensystem die Möglichkeit hat, dichtgepackte Bereiche auszubilden.

Literaturverzeichnis

1. Pilarski, G.; Staatsarbeit, Bochum (1980)
2. Glanz, P.; Diplomarbeit, Bochum (1978)
3. Gibbs, W.J.; Trans. Com. Acad III (1876); Collected Works, Vol.I, Longmans, Green, New York (1931)
4. Guggenheim, E.A.; Adam, N.K.; Proc. Roy. Soc. (London), Ser.A., 139, 218 (1933)
5. Kiselev, A.V.; Shcherbakova, K.D.; Acta Fiz.-Khim. SSSR 21, 539 (1946)
6. Groszek, A.J.; Proc. Roy. Soc. (London) A 314, 473 (1970)
7. Kipling, J.J.; Wright, E.H.M.; J. Chem. Soc. 3382 (1963)
8. Everett, D.H.; Podoll, R.T.; in: Everett, D.H.(Herausgeber) Colloid Science (Specialist Periodical Reports) Band 3, Kapitel 2 (Gleichung 49) (London 1979)
9. Kipling, J.J.; Adsorption from Solution of Non-Electrolytes, Academic Press, London,(New York 1965)
10. Kipling, J.J.; Wright, E.H.M.; J. Chem. Soc. 855 (1962)
11. Everett, D.H.; Prog. Colloid Polymer Sci. 65, 103 (1978)
12. Piechocki, A.; Staatsarbeit, Bochum (1977)
13. Brauer, U.; Staatsarbeit, Bochum (1978)
14. Parfitt, G.D.; Thompson, P.C.; Trans. Faraday Soc. 67, 3372 (1971)
15. Kiselev, A.V.; Khopnia, V.V.; Eltekov, Yu.A.; Russ. J. Phys. Chem. 48, 440 (1974)
16. Ash. S.G.; Bown, R.; Everett, D.H.; J. Chem. Thermodyn. 5, 239 (1973)
17. Wang, H.L.; Duda, J.L.; Radke, C.J.; J. Colloid Interface Sci. 66, 153 (1978)
18. Bartell, F.E.; Fu, Y.; J. Phys. Chem. 33, 1758 (1929)

19. Zettlemoyer, A.C.; Young, G.J.; Chessick, J.J.; Healey, F.H.; J. Phys. Chem. 57, 649 (1953)

20. Bartell, F.E.; Suggitt, R.M.; J. Phys. Chem. 58, 36 (1954)

21. Partyka, S.; Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; J. Colloid Interface Sci. 68, 21 (1979)

22. Everett, D.H.; Findenegg, G.H.; J. Chem. Thermodyn. 1, 573 (1969)

23. Tideswell, M.W.; BP Symposium on the Significance of the Heats of Adsorption at the Solid Liquid Interface, Sunbury on Thames, 15 (1971), (Herausgeber: Groszek, A.J.)

24. Parfitt, G.D.; Tideswell, M.W.; J. Colloid Interface Sci. 79, 518 (1981)

25. Clint, J.H.; J.C.S. Faraday I 69, 1320 (1973)

26. Calvet, E.; Prat, H.; Recent Progress in Microcalorimetry, Pergamon Press, Oxford (1963)

27. Robert, L.; Bull. Soc. Chim. France 2309 (1967)

28. Thorne, P.E.; Thesis, Ph.D.; Bristol (1974)

29. Everett, D.H.; Wightman, J.P.; Beitrag zur EUCHEM Conference on Chemistry of Interfaces, Coullioure (Frankreich) (1976)

30. Billett, D.F.; Everett, D.H.; Wright, E.E.H.; Proc. Chem. Soc. 216 (1964)

31. Groszek, A.J.; ASLE Trans. 5, 3382 (1962)

32. Tideswell, M.W.; BP Symposium on the Significance of the Heats of Adsorption at the Solid Liquid Interface, Sunbury on Thames, 45, (1971)

33. Monk, P.; Wadsö, J.; Act. Chim. Scand. 22, 1842 (1968)

34. Kern, H.E.; Doktorarbeit, Bochum (1978)

35. Killmann, E.; Winter, K.; Angew. Makromol. Chem. 43, 53 (1975)

36. Killmann, E.; Beitrag zur Arbeitstagung der Kolloid Gesellschaft, Bochum (1980)

37. Tian. A.J.; J. Chim. Phys. 30, 665 (1933)

38. Franklin, R.E.; Acta Cryst. 4, 253 (1951)

39. Anderson, J.S.; Prospects of the Solid State, Chem. Britain 13 (5) 175 (1977)

40. Kiselev, A.V.; Disc. Faraday Soc. 40. 205 (1965)

41. Kipling, J.J.; Sherwood, J.N.; Shooter, P.V.; Trans. Faraday Soc. 60, 401 (1964)

42. Rouquerol, J.; Partyka, S.; Rouquerol, F.; J.C.S. Faraday I 73, 306 (1977)

43. Sams, J.R.; Constabaris, G.; Halsey, G.D.; J. Phys. Chem. 64, 1689 (1960)

44. Larher, Y.; J. Colloid Interface Sci. 37, 836 (1971)

45. Enault, A.; Larher, Y.; Surface Sci. 62, 233 (1977)

46. Große-Rhode, M.; Findenegg, G.H.; J. Colloid Interface Sci. 64, 374 (1978)

47. Andrews, G.I.; Groszek, A.J.; Hairs, N.; ASLE Trans. 15, 184 (1971)

48. Groszek, A.J.; ASLE Trans 9, 67 (1966)

49. Groszek, A.J.; Nature 196, 531 (1962)

50. Groszek, A.J.; Nature 204, 680 (1964)

51. Groszek, A.J.; Chem. Ind. 482 (1965)

52. Aveyard, R.; Trans Faraday Soc. 63, 2778 (1967)

53. Bown, R.; Brown, C.E.; Everett, D.H.; Thorne, P.E.; Introducory Paper, Intern. Conf. Chem. Thermodyn., Baden, Österreich (1973)

54. Kern, H.E.; Piechocki, A.; Brauer, U.; Findenegg, G.H.; Prog. Colloid Polymer Sci. 65, 118 (1978)

55. Kern, H.E.; Findenegg, G.H.; J. Colloid Interface Sci. 75, 346 (1980)

56. Robert, L.; Compt. Rend. 252, 2105 (1961)

57. Robert, L.; Comt. Rend. 256, 655 (1963)

58. Robert, L.; Comt. Rend. 274, 1477 (1972)

59. Everett, D.H.; Findenegg, G.H.; Nature 223, 52 (1969)

60. Clint, J.H.; Clunie, J.S.; Goodman, J.F.; Tate, J.R.; Nature 223, 51 (1969)

61. Findenegg, G.H.; J. Colloid Interface Sci. 35, 249 (1971)

62. Kern, H.E.; v. Rybinski, W.; Findenegg, G.H.; J. Colloid Interface Sci. 59, 301 (1977)

63. Boucher, E.A.; J.Material Sci. 8, 146 (1973)

64. Brown, C.E.; Everett, D.H.; Powell, A.V.; Thorne, P.E.; Faraday Disc. Chem. Soc. 59, 97 (1975)

65. Findenegg, G.H.; J.C.S. Faraday I 68, 1799 (1972)

66. Findenegg, G.H.; J.C.S. Faraday I 69, 1069 (1973)

67. Wightman, J.P.; Beitrag zur EUCHEM Conference on Chemistry of Interfaces, Coullioure (Frankreich) (1976)

68. Everett, D.H.; Israel J.Chem. 14, 267 (1975)

69. Ebbinghaus, K.; Staatsarbeit, Bochum (1977)

70. Wojcicka, M.K.; Kalinowska, B.; Bull. Acad. Pol. Sci. 23, 759 (1975)

71. Everett, D.H.; Trans. Faraday Soc. 60, 1803 (1964)

72. Everett, D.H.; Trans. Faraday Soc. 61, 2478 (1965)

73. Ash. S.G.; Everett, D.H.; Findenegg, G.H.; Trans. Faraday Soc. 64, 2645 (1968)

74. Liphard, M.; Glanz, P.; Pilarski, G.; Findenegg. G.H.; Prog. Colloid Polymer Sci. 67, 131 (1980)

75. Handbook of Chemistry and Physics,(Herausgeber: Weast, R.C.), 52. Auflage, Chemical Rubber Publishing Company (1971)

76. Findenegg, G.H.; Monatshefte Chem. 101, 1081 (1970)

77. Findenegg, G.H.; Monatshefte Chem. 104, 998 (1973)

78. Timmermans, J.; Physico Chemical Constants of Organic Compounds, Vol.2, Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1965)

79. Kretschmer, C.B. ; Wiebe, R.; J. Chem. Phys. 22, 1697 (1954)

80. Fletcher, A.N.; Heller, C.A.; J. Phys. Chem. 71, 3342 (1967)

81. Fletcher, A.N.; J. Phys. Chem. 73, 2217 (1969) und 76, 2562 (1972)

82. Barker, J.A.; Smith, F.; J. Chem. Phys. 22, 375 (1954)

83. Smith, F.; Austr. J. Chem. 30, 23 (1977) und 30, 43 (1977)

84. Karle, J.; Brockway, L.O.; J.Amer. Chem. Soc. 66, 574 (1944)

85. v. Sydow, E.; Arkiv Kemi 9, 231 (1956)

86. Vand, V.; Morley, W.M.; Lomer , T.R.; Acta Cryst. 4, 324 (1951)

87. Sugimwa, T.; Kitahara, A.; Nippon Kaguku Yasshi 86, 1025 (1965)

88. Groszek, A.J.; Vortrag Int. Conf. Chemical Thermodynamics, Baden (Österreich) (1973)

89. Groszek, A.J.; Faraday Disc. Chem. Soc. 59, 109 (1975)

Tabelle 1

Austauschenthalpien des Systems (n-Heptan + 1-Bromoctadecan)/ Vulcan 3G bei 25,0°C.

$x_2^1/10^{-3}$	$-\Delta_{12}H/Jg^{-1}$ *
0,489	0,083
0,949	0,173
1,631	0,401
3,199	1,466
4,604	2,203
5,362	2,480
6,593	2,738
8,162	3,014
12,784	3,424
16,281	3,572
1,426	0,290
2,663	1,045
3,663	1,782
7,062	2,893
10,509	3,294

* Die dritte Dezimalstelle der $\Delta_{12}H$-Werte in allen Tabellen ist ohne Bedeutung, sie wurde zur Vermeidung von Rundungsfehlern mit angegeben.

Tabelle 2

Austauschenthalpien des Systems (n-Heptan + 1-Decanol)/ Vulcan 3G bei 15,1°C.

$x_2^l/10^{-3}$	$-\Delta_{12}H/Jg^{-1}$
1,099	0,008
1,846	0,023
2,885	0,370
3,404	3,997
3,924	5,217
4,443	5,661
5,482	5,996
7,040	6,179
9,310	6,291
11,800	6,340

Tabelle 3

Austauschenthalpien des Systems (n-Heptan + 1-Decanol)/ Vulcan 3G bei 20,1°C.

$x_2^1/10^{-3}$	$-\Delta_{12}H/Jg^{-1}$
1,934	0,017
3,036	0,050
3,587	0,078
4,138	0,151
4,689	0,841
5,240	3,291
5,791	4,534
6,342	5,023
7,444	5,431
4,138	0,133
4,689	0,875
5,240	3,248
4,124	0,132
4,681	0,936
7,323	5,386
10,496	5,740

Tabelle 4

Austauschenthalpien des Systems (n-Heptan + 1-Decanol)/ Vulcan 3G bei 25,0°C.

$x_2^1/10^{-3}$	$-\Delta_{12}H/Jg^{-1}$
2,029	0,018
3,935	0,077
6,014	0,206
6,385	0,248
8,072	2,272
10,104	4,625
11,874	5,123
13,944	5,341
16,211	5,462
18,176	5,530
1,685	0,009
3,842	0,064
5,130	0,124
7,210	0,676
9,980	4,625
11,111	4,930
5,760	0,134
6,280	0,186
6,800	0,311
7,320	0,780
3,842	0,043
6,280	0,165
7,310	0,837
8,120	2,478
8,890	3,636
9,310	4,029

Tabelle 5

Austauschenthalpien des Systems (n-Heptan + 1-Decanol)/ Vulcan 3G bei 30,0°C.

$x_2^1/10^{-3}$	$-\Delta_{12}H/Jg^{-1}$
8,370	0,219
10,400	0,370
12,630	1,398
13,585	2,303
14,780	3,109
16,888	3,898
20,509	4,429
23,993	4,611
4,443	0,029
12,005	0,677
8,370	0,158
10,496	0,313
12,105	0,845
12,922	1,468
13,573	2,068
14,710	2,882
16,991	3,819
20,509	4,357
9,933	0,221

Tabelle 6

Austauschenthalpien des Systems (n-Heptan + 1-Decanol)/ Vulcan 3G bei 35,0°C.

$x_2^1/10^{-3}$	$-\Delta_{12}H/Jg^{-1}$
7,210	0,079
11,800	0,284
21,353	0,882
5,482	0,051
10,400	0,244
16,534	0,442
21,695	0,852
25,052	1,862
26,735	2,381
28,294	2,784
35,118	3,813
32,177	3,585
12,393	0,331
21,695	0,938
6,001	0,069
16,534	0,462
35,118	3,807
20,509	0,701
29,834	2,986

Tabelle 7

Austauschenthalpien des Systems (n-Heptan + Decansäure)/ Vulcan 3G bei 15,0°C.

$x_2^1/10^{-3}$	$-\Delta_{12}H/Jg^{-1}$
1,941	0,081
3,766	0,151
5,876	0,222
10,675	0,351
17,262	0,492
25,955	0,804
1,383	0,072
7,465	0,289
14,976	0,478
23,566	0,662
29,811	1,002
49,953	2,154
66,196	2,554
75,698	2,693
94,504	2,905
23,566	0,677
36,003	1,512
44,002	1,913
59,908	2,423
94,504	2,934
29,811	0,986

Tabelle 8

Austauschenthalpien des Systems (n-Heptan + Decansäure)/ Vulcan 3G bei 20,1°C.

$x_2^1/10^{-3}$	$-\Delta_{12}H/Jg^{-1}$
1,383	0,055
7,465	0,226
14,976	0,378
23,566	0,506
29,811	0,579
44,002	0,729
14,976	0,375
29,811	0,578
49,953	0,890
60,626	1,211
66,196	1,380
75,698	1,606
94,504	1,989

Tabelle 9

Austauschenthalpien des Systems (n-Heptan + Decansäure)/ Vulcan 3G bei 25,0°C.

$x_2^l/10^{-3}$	$-\Delta_{12}H/Jg^{-1}$
1,941	0,047
3,766	0,096
5,876	0,150
5,876	0,136
17,262	0,340
25,955	0,444
34,971	0,523
49,370	0,621
10,675	0,249
39,370	0,650
3,766	0,106
10,675	0,259
25,955	0,485
49,370	0,676
17,262	0,375
66,004	0,749
14,605	0,320
44,002	0,627
83,652	0,815
97,069	0,927

Tabelle 10

Austauschenthalpien des Systems (n-Heptan + Decansäure)/ Vulcan 3G bei 35,0°C.

$x_2^1/10^{-3}$	$-\Delta_{12}H/Jg^{-1}$
8,122	0,152
14,605	0,242
23,566	0,333
29,811	0,386
36,003	0,472
59,908	0,536
66,196	0,567
83,652	0,608
97,069	0,639
1,383	0,030
14,605	0,242
36,003	0,444
83,652	0,637

Tabelle 11

Austauschenthalpien des Systems (n-Heptan + Dodecansäure)/ Vulcan 3G bei 25,0°C.

$x_2^1/10^{-3}$	$-\Delta_{12}H/Jg^{-1}$
1,125	0,129
2,031	0,234
3,520	0,389
0,491	0,068
3,520	0,396
4,734	0,518
6,203	1,129
7,124	1,457
8,583	1,928
9,612	2,156
14,867	2,826
20,785	3,122
28,243	3,305
39,091	3,444
2,611	0,299
5,302	0,703
6,892	1,391
7,884	1,734
8,583	1,942
11,230	2,451
12,784	2,644
19,889	3,101
24,431	3,240

Tabelle 12

Austauschenthalpien des Systems (n-Heptan + Tetradecansäure)/ Vulcan 3G bei 25,0°C.

$x_2^1/10^{-3}$	$-\Delta_{12}H/Jg^{-1}$
0,649	1,750
0,904	2,767
1,173	3,300
2,297	3,853
3,645	3,990
4,983	4,056
7,353	4,117
10,438	4,172
15,969	4,232
0,098	0,064
0,396	0,180
0,490	0,353
0,098	0,049
0,296	0,162
0,490	0,398
1,493	3,622
2,993	3,970
5,951	4,124
0,212	0,104
0,646	1,653
0,904	2,784

Tabelle 13

Austauschenthalpien des Systems (n-Heptan + Octadecansäure)/ Vulcan 3G bei 25,0°C.

$x_2^l/10^{-3}$	$-\Delta_{12}H/Jg^{-1}$
0,067	4,377
0,343	4,588
0,967	4,662
3,098	4,778
0,967	4,668
2,518	4,742
3,037	4,758
3,550	4,775
4,049	4,780
3,702	4,813
2,003	4,703
3,059	4,738
3,508	4,750
4,180	4,766
3,078	4,750
4,435	4,783

Tabelle 14

Austauschenthalpien des Systems (n-Heptan + Decanol/ Decansäure 1:1)/ Vulcan 3G bei 25,0°C.

$x_2^1/10^{-3}$	$-\Delta_{12}H/Jg^{-1}$
4,018	0,110
8,042	0,274
12,095	0,423
13,722	0,479
17,804	0,590
2,414	0,067
6,049	0,207
9,654	0,350
15,778	0,529
20,639	0,630

Tabelle 15

Austauschenthalpien des Systems (n-Heptan + Decanol/ Decansäure 2:1)/ Vulcan 3G bei 25,0°C.

$x_2^1/10^{-3}$	$-\Delta_{12}H/Jg^{-1}$
2,418	0,061
6,040	0,224
8,430	0,335
12,128	0,484
17,008	0,691
3,624	0,120
9,693	0,368
15,647	0,578
18,056	0,745
19,438	0,904
7,230	0,248
10,800	0,409
16,249	0,617
17,220	0,671
18,083	0,758
19,952	1,168
7,224	0,237
14.422	0,510

Tabelle 16

Austauschenthalpien des Systems (n-Heptan + Tetradecansäure/ Docosan 1:1)/ Vulcan 3G bei 25,0°C.

$x_2^1/10^{-3}$	$-\Delta_{12}H/Jg^{-1}$
0,196	0,082
0,393	0,180
0,563	0,293
0,701	0,403
0,838	0,552
0,981	0,779
1,118	1,154
1,260	1,664
4,294	3,812
0,858	0,583
1,284	1,845
2,234	3,089
3,581	3,527
5,636	3,784
0,858	0,572
1,307	1,919
2,180	3,158
3,501	3,591
5,636	3,923
1,000	0,863
1,157	1,250
1,668	2,607
2,010	2,970
2,924	3,373
4,485	3,677
11,305	4,143
0,225	0,110
0,451	0,226
0,674	0,390
1,126	1,215

Tabelle 16 (Fortsetzung)

Austauschenthalpien des Systems (n-Heptan + Tetradecansäure/ Docosan 1:1)/ Vulcan 3G bei 25,0°C.

$x_2^1/10^{-3}$	$-\Delta_{12}H/Jg^{-1}$
1,348	1,861
1,802	2,880
2,255	3,230
2,705	3,436
2,716	3,438
3,386	3,592
4,240	3,760
6,095	3,998

Tabelle 17

Austauschenthalpien des Systems (n-Heptan + Decanol/ Docosan 2:1)/ Vulcan 3G bei 25,0°C.

$x_2^1/10^{-3}$	$-\Delta_{12}H/Jg^{-1}$
0,600	0,073
1,201	0,248
1,803	0,986
2,104	1,533
2,405	1,953
3,007	2,597
3,611	2,928
4,215	3,230
4,819	3,375
6,029	3,652
7,238	3,817
9,065	3,967
12,113	4,128
15,177	4,228
18,255	4,311
24,451	4,409
30,707	4,471

Tabelle 18

Austauschenthalpien des Systems (n-Heptan + Decanol/ Docosan 6:1)/ Vulcan 3G bei 25,0°C.

$x_2^1/10^{-3}$	$-\Delta_{12}H/Jg^{-1}$
2,823	0,259
5,654	2,006
6,779	2,482
8,492	3,042
11,342	3,498
14,120	3,744
17,120	3,909
22,878	4,086
28,451	4,216
1,133	0,067
2,251	0,173
3,385	0,544
4,544	1,301
5,055	1,666
6,262	2,352
7,358	2,786
9,618	3,290
12,508	3,639
15,368	3,844
18,229	3,984
21,208	4,094
24,026	4,172

Tabelle 19

Austauschenthalpien des Systems (n-Heptan + Decanol/ Decosan 10:1)/ Vulcan 3G bei 25,0°C.

$x_2^1/10^{-3}$	$-\Delta_{12}H/Jg^{-1}$
2,203	0,091
4,410	0,291
5,294	0,512
6,621	0,993
7,506	1,344
8,836	1,880
10,611	2,773
11,055	2,950
13,279	3,631
17,739	4,104
22,216	4,257
3,526	0,176
6,179	0,765
7,949	1,499
9,723	2,282
10,611	2,698
11,499	3,082
12,388	3,381
14,169	3,816
15,952	3,979
20,422	4,200
26,708	4,340
35,746	4,340
44,854	4,346
4,414	0,303
7,786	1,488
9,995	2,439
10,908	2,898
11,952	3,305
4,442	0,340
6,678	1,037
8,926	1,952

Tabelle 20

Austauschenthalpien des Systems (n-Heptan + Decanol/ Docosan 12:1)/ Vulcan 3G bei 25,0°C.

$x_2^1/10^{-3}$	$-\Delta_{12}H/Jg^{-1}$
1,401	0,041
2,806	0,098
4,209	0,196
5,607	0,371
8,404	1,347
2,102	0,067
3,505	0,136
5,615	0,371
7,032	0,724
7,690	0,961
8,443	1,317
9,085	1,796
2,380	0,070
4,898	0,264
6,182	0,516
8,034	1,148
8,796	1,714
9,396	2,405
2,087	0,036
5,176	0,287
6,400	0,519
8,587	1,364
10,116	2,949
11,169	3,656
12,545	4,110
13,948	4,325
17,476	4,579
20,670	4,674

Tabelle 21

Austauschenthalpien des Systems (n-Heptan + Phenanthren)/ Vulcan 3G bei 25,0°C.

$x_2^l/10^{-3}$	$-\Delta_{12}H/Jg^{-1}$
0,842	0,309
2,077	0,385
3,466	0,421
5,204	0,452
7,121	0,474
10,036	0,499
0,157	0,151
0,317	0,211
0,528	0,255
0,746	0,285
4,003	0,425
8,897	0,488
0,085	0,111
1,677	0,379
2,630	0,416

Tabelle 22

Austauschenthalpien des Systems (n-Heptan + Phenanthren/ Docosan 2:1)/ Vulcan 3G bei 25,0°C.

$x_2^1/10^{-3}$	$-\Delta_{12}H/Jg^{-1}$
0,116	0,116
0,359	0,210
0,500	0,250
0,639	0,305
0,889	0,350
1,185	0,393
1,774	0,468
2,423	0,543
0,177	0,148
0,360	0,219
0,510	0,261
1,509	0,417
2,082	0,483
2,575	0,548
3,023	0,603
3,627	0,702
4,227	0,820
4,864	0,939
5,425	0,994

Tabelle 23

Austauschenthalpien des Systems (n-Heptan + Phenanthren/ Docosan 1:1)/ Vulcan 3G bei 25,0°C.

$x_2^1/10^{-3}$	$-\Delta_{12}H/Jg^{-1}$
0,082	0,065
0,162	0,110
0,245	0,149
0,404	0,207
0,604	0,260
0,808	0,311
1,001	0,362
1,198	0,423
1,411	0,537
1,590	0,613
1,751	0,690
0,308	0,193
0,679	0,303
1,050	0,399
1,327	0,494
1,599	0,619
1,896	0,784
2,271	1,018
2,672	1,239
3,030	1,432
3,796	1,968
3,593	1,702
4,245	1,965
4,883	2,178
5,386	2,323
6,053	2,477

Tabelle 24

Austauschenthalpien des Systems (n-Heptan + Phenanthren/ Docosan 1:2)/ Vulcan 3G bei 25,0°C.

$x_2^1/10^{-3}$	$-\Delta_{12}H/Jg^{-1}$
0,278	0,168
0,525	0,268
0,810	0,454
1,075	0,729
1,355	1,129
1,622	1,542
1,894	1,866
2,149	2,133
2,430	2,372
2,873	2,637
3,620	2,933
4,528	3,181
0,143	0,105
0,456	0,236
0,895	0,491
1,213	0,906
1,472	1,275
1,735	1,630
2,026	1,943
2,272	2,167
2,686	2,395
3,124	2,707
3,667	3,023
4,516	3,135

Tabelle 25

Austauschenthalpien des Systems (n-Heptan + Phenanthren/ Docosan 1:3)/ Vulcan 3G bei 25,0°C.

$x_2^1/10^{-3}$	$-\Delta_{12}H/Jg^{-1}$
0,320	0,180
0,652	0,362
0,974	0,867
1,282	1,503
1,593	2,023
1,894	2,399
2,439	2,844
3,263	3,222
4,024	3,429
4,935	3,589
5,820	3,698
6,601	3,773
0,122	0,073
0,220	0,123
0,440	0,253
0,566	0,325
0,826	0,630
1,133	1,232

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. G.H. Findenegg für die Themenstellung und die Betreuung während der Durchführung meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr. G.M. Schneider danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Bei allen Institutsangehörigen möchte ich mich für ihre Unterstützung und für ihr Interesse an meiner Arbeit bedanken.

Lebenslauf

Maria Liphard, geb. Große-Rhode

5.9.1951	geboren in Essen, Eltern: Heinrich Große-Rhode, Architekt, und Ehefrau Margarethe, geb. Freundlieb
1958-62	Volksschule St. Josef, Essen-Steele
1962-64	Luisenschule, Essen (neusprachliches Gymnasium)
1964-70	Marienschule, Essen-Werden (neusprachliches Gymnasium)
15.6.70	Abitur
WS 70/71 - SS 71	Pädagogische Hochschule Ruhr, Fachrichtung: Chemie, Mathematik, Kunst
WS 71/72	Beginn des Chemiestudiums, Ruhr-Universität Bochum
5.4.1974	Vordiplom
14.6.1977	Diplomhauptprüfung in Chemie Thema der Diplomarbeit: „Untersuchungen von flüssigen Grenzschichten: Dilatometrische Messungen an Suspensionen feinverteilter kristalliner Festkörper in Flüssigkeiten"
WS 1977	Beginn der Doktorarbeit bei Prof. Findenegg
13.12.1977	Heirat mit Dr. Klaus-Günther Liphard
seit 1.6.1979	wissenschaftliche Assistentin m.d.V.b. am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II